

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**




2002/D-509

BK





**Polyfunctional reactive dyes.**

**Patent number:** EP0395951  
**Publication date:** 1990-11-07  
**Inventor:** HERD KARL-JOSEF (DE); HENK HERMANN (DE);  
STOEHR FRANK-MICHAEL (DE)  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09B62/447; C09B62/503; D06P1/38  
- **european:** C09B62/44C  
**Application number:** EP19900107503 19900420  
**Priority number(s):** DE19893914628 19890503

**Also published as:**

 JP2308864 (A)  
 DE3914628 (A1)  
 EP0395951 (B1)

**Cited documents:**

 EP0167490  
 EP0271883  
 EP0159292  
 EP0144766

**Abstract of EP0395951**

Dyes of the formula  
in which

Fb = radical of a dye

B/B' = bridging member

X = CH=CH<sub>2</sub> or CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Y

Y = radical which can be eliminated by alkali and

Z = reactive group

give dyeings and prints having good general fastnesses, in particular good wet fastnesses together with a good build-up power and high fixing yield on natural and synthetic materials containing OH and amide groups.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Best Available Copy**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 395 951 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 24.08.94

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09B 62/447, C09B 62/503,  
D06P 1/38**

(21) Anmeldenummer: 90107503.6

(22) Anmeldetag: 20.04.90

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Polyfunktionelle faserreaktive Farbstoffe.**

(30) Priorität: 03.05.89 DE 3914628

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.11.90 Patentblatt 90/45

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
24.08.94 Patentblatt 94/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

(66) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 144 766  
EP-A- 0 159 292  
EP-A- 0 167 490  
EP-A- 0 271 883  
US-A- 4 935 501

(73) Patentinhaber: BAYER AG

**D-51368 Leverkusen (DE)**

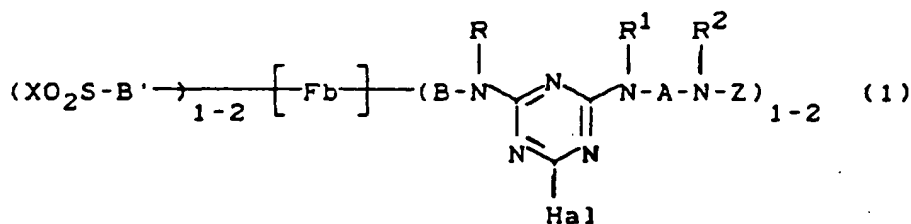
(72) Erfinder: Herd, Karl-Josef  
**Am Gartenfeld 66  
D-5068 Odenthal-Holz (DE)**  
Erfinder: Henk, Hermann  
**Roggendorfstrasse 55  
D-5000 Köln 80 (DE)**  
Erfinder: Stöhr, Frank-Michael  
**Am Thelen Siefen 10  
D-5068 Odenthal-Osenau (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

## Würdigung Stand der Technik

- 5 In EP-A-167 490 und US-A-4 935 501 sind bereits trifunktionelle Reaktivfarbstoffe in allgemeiner Form beschrieben. Konkret offenbart werden dort aber nur solche, in denen der Aminotriazinylrest eines Azochromophors mit einem reaktiven Pyrimidinaminorest über ein aromatisches Brückenglied verknüpft ist.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polyfunktionelle faserreaktive Farbstoffe der Formel



20 worin

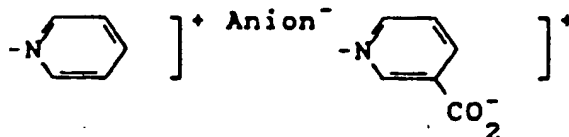
Fb = Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben- oder Triphenylmethanreihe,

25 B bzw. B' = direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring-C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen oder an ein Ring-C- oder -N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes in Fb,

X = CH=CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Y, worin

Y = alkalisch eliminierbarer Rest, z.B. OSO<sub>3</sub>H, SSO<sub>3</sub>H, OCOCH<sub>3</sub>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SCN, NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Cl, Br, F, OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Anion<sup>-</sup> oder

30



35

Anion<sup>-</sup> ist insbesondere Halogenid oder Sulfat

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> auch für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Einheit stehen kann,

Hal = F, Cl oder Br,

40 A = direkte Bindung oder aliphatisches, cycloaliphatisches bzw. gemischt aromatisch-aliphatisches Brückenglied, das gegebenenfalls Heteroatome wie N, O, S oder SO<sub>2</sub> enthalten kann, und wobei der Rest -NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- auch Teil eines gesättigten heterocyclischen Systems sein kann,

und

45 Z = faserreaktiver Rest, der frei ist von chromophoren Substituenten.

Beispiele für die Brückenglieder A sind:

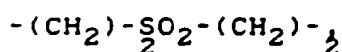
C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylene, wie z.B. -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, Di(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)ether bzw. -thioether, wie z.B.

50

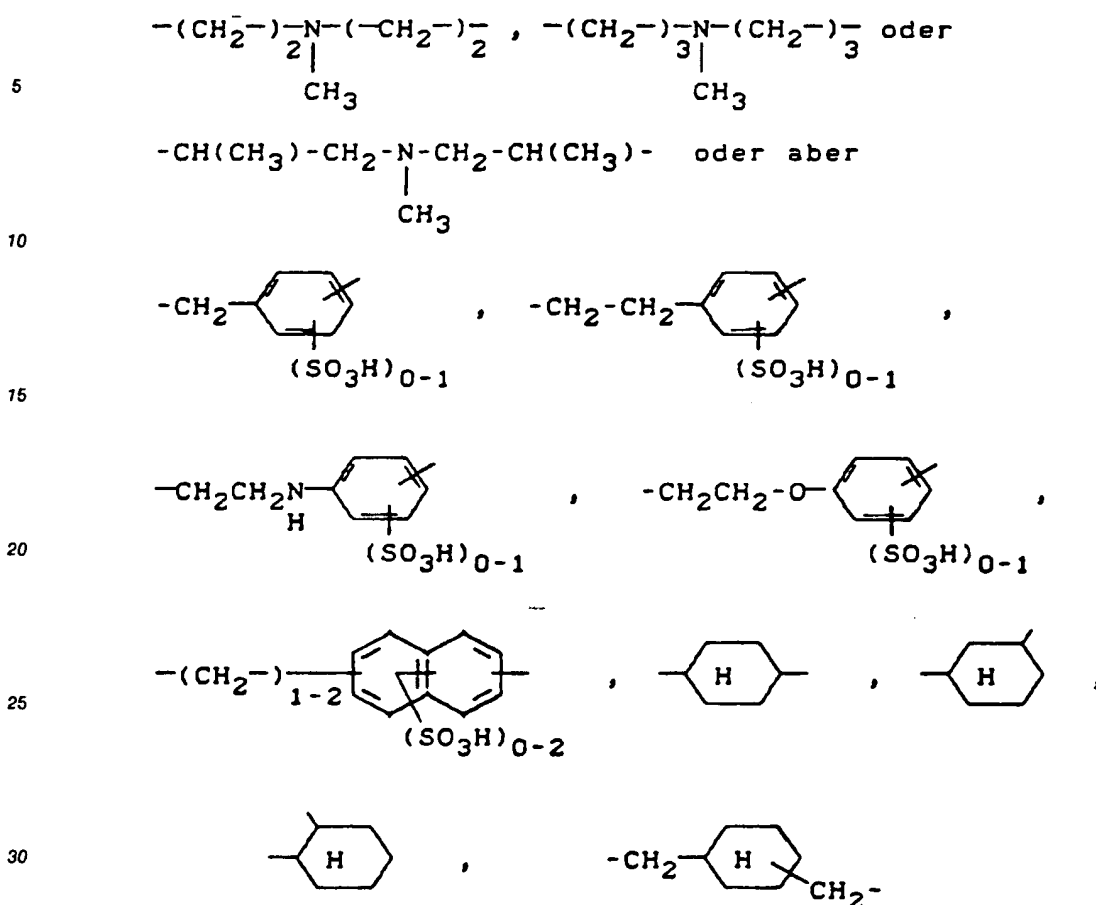


Di(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)sulfone, wie z.B.

55



Di(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)amine, wie z.B.



Beispiele für den Rest -NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- sind u.a. auch:



- 40 Geeignete faserreaktive Reste, d.h. solche die mit den OH- oder NH-Gruppen der Faser unter Färbebedingungen unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren, sind insbesondere solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen aromatischheterocyclischen Ring gebunden enthalten, bspw. an einen Monoazin-, Diazin- oder Triazinring, insbesondere einen Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges
- 45 Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatisch-carbocyclische Ringe aufweist, bspw. ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ringsystem.

Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen Halogen (Cl, Br oder F), Ammonium einschließlich Hydrazinium, Pyridinium, Picolinium, Carboxypyridinium, Sulfonium, Sulfonil, Azido (N<sub>3</sub>), Rhodanido, Thioether, Oxiether, Sulfinsäure und Sulfonsäure.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:

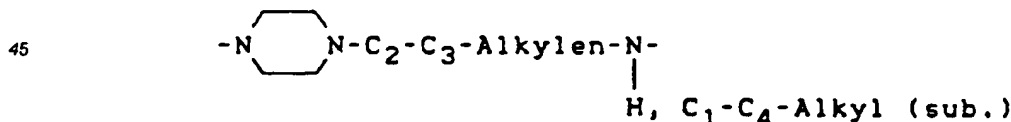
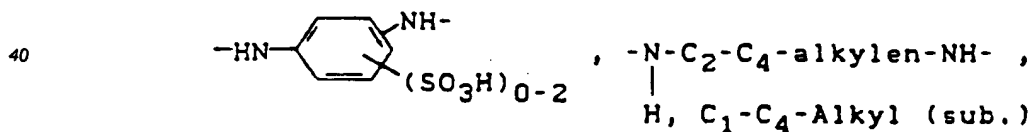
2,4-Difluortriazinyl-6-, 2,4-Dichlortriazinyl-6-, Monohalogen-sym.-triazinylreste, insbesondere Monochlor- und Monofluortriazinylreste, die durch Alkyl, Aryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Aralkylamino, Arylamino, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Piperazino, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio substituiert sind, wobei Alkyl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aralkyl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl und Aryl vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet und wobei bevorzugte Substituenten für Alkyl Halogen, Hydroxy, Cyan, Vinylsulfonyl, substituiertes Alkylsulfonyl, Dialkylamino, Morpholino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Vinylsulfonyl-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, substituierte Alkylsul-

fonyl-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato sind und für Phenyl und Naphthyl, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Halogen, Acylamino, Vinylsulfonyl, substituiertes Alkylsulfonyl, Hydroxy, Amino.

Im einzelnen seien folgende Reste genannt:

- 2-Amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Ethylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Isopropylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Dimethylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Diethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Methoxy-ethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Hydroxyethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Sulfoethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Sulfoethyl-methylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Carboxymethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Di-(carboxymethylamino)-4-fluor-triazinyl-6, 2-Sulfomethyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Cyanethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Phenylethylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Benzyl-methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4'-Sulfobenzyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfo-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Chlorphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methoxyphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methyl-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Methoxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Carboxyphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2',4'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-4'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2'-Carboxy-5'-sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6'-Sulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(6',8'-Disulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-Ethyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N- $\beta$ -Hydroxyethyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(N-iso-Propyl-N-phenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Morpholino-4-fluortriazinyl-6, 2-Piperidino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6',8'-Trisulfonaphthyl-(2'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(3',6'-Disulfonaphthyl-(1'))-amino-4-fluor-triazinyl-6, N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbaryl, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbaryl, N-Methyl-N-(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbaryl, N-Methyl-bzw. N-Ethyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetyl, 2-Methoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-Ethoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenoxy-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-oder p-Sulfophenoxy)-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-oder p-Methyl-oder -Methoxy-phenoxy)-4-fluor-triazinyl-6, 2- $\beta$ -Hydroxyethylmercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenylmercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-fluortriazinyl, 2-(2',4'-Dinitrophenyl)-mercapto-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methyl-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenyl-4-fluor-triazinyl-6 sowie die entsprechenden 4-Chlor- bzw. 4-Brom-Triazinyl-Reste und die entsprechenden durch Halogenaustausch mit tertiären Basen wie Trimethylamin, Triethylamin, Dimethyl- $\beta$ -hydroxyethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylhydrazin, Pyridin,  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Picolin, Nicotinsäure oder Isonicotinsäure, Sulfinaten insbesondere Benzolsulfinsäure oder Hydrogensulfit erhältlichen Reste.

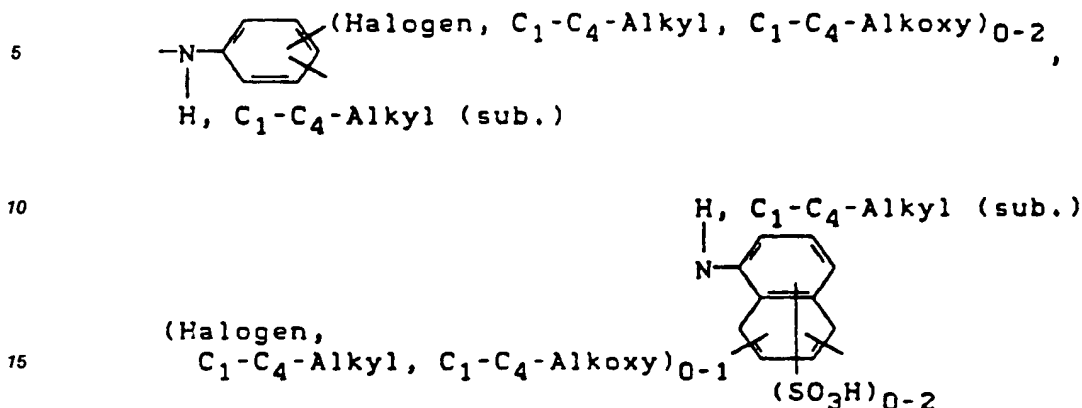
Die Halogentriazinylreste können auch mit einem zweiten Halogentriazinylrest oder einem Halogendi-  
 35 nylrest oder einem oder mehreren Vinylsulfonyl- oder Sulfatoethylsulfonylresten verknüpft sein bspw. über ein Brückenglied



50

55

oder im Falle der Sulfatoethylsulfonyl- bzw. Vinylsulfonylgruppe über ein Brückenglied



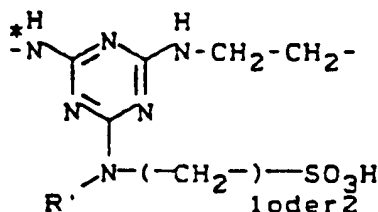
Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6-, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6-, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carbalkoxy-pyrimidinyl-6-, 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Chlor-4-methyl-pyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlor-chinoxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder -carbonyl-,  $\beta$ -(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-ethylcarbonyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der oben erwähnten chloresubstituierten heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 2-Fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-dichlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-trichlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-chlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-dichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-trichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-2-fluor-dichlormethyl-6-fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-phenyl- oder -5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-carbmethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-carbmethoxy-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-Fluor-2-Methyl-4-pyrimidinyl-, 5,6-Difluor-2-Trifluormethyl-4-pyrimidinyl-, 5-Chlor-6-Fluor-2-Dichlorfluormethyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlorpyrimidin-4-yl-, 2-Methyl-4-fluor-5-methylsulfonylpyrimidinyl-6-, 2,6-Difluor-5-methyl-sulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2,6-Dichlor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-chlor-6-carbmethoxy-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl; sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6-, 2-(3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6-, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6-, 2,4-Bis-(3'-carboxyphenylsulfonyl)-triazinyl-6; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringe, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,4-Bis-methylsulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlormethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-ethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-chlormethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methylpyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Ethylsul-

Desweiteren sind Reaktivgruppen der aliphatischen Reihe zu nennen, wie Acryloyl-, Mono-, Di- oder Trichloracryloyl-, wie  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ ,  $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , ferner  $-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$ ,  $\beta$ -Chlorpropionyl-, 3-Phenylsulfonylpropionyl-, 3-Methylsulfonylpropionyl-, 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-1-carbonyl-, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-carbonyl-1- oder -sulfonyl-1-,  $\beta$ -(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acryloyl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Bromacryloyl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Alkyl- oder -Arylsulfonylacryloyl-Gruppe, wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylsulfonylacryloyl, Chloracetyl, Vinylsulfonyl-,  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$  worin Y = alkalisch abspaltbare Gruppe, insbesondere  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCOCH}_3$ , Cl, Br, F,  $-\text{SSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, quartäres Ammonium, insbesondere  $-\text{N}^+(\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl})_3$  Anion<sup>o</sup>,  $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OCN}$ .



35 Anion<sup>e</sup> = bspw. -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -F, -SCN, -OCN, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
OCOCH<sub>3</sub>, -J, -OSO<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

40  $^*\text{-COCH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  
 $^*\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-SO}_2\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,  $^*\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ,

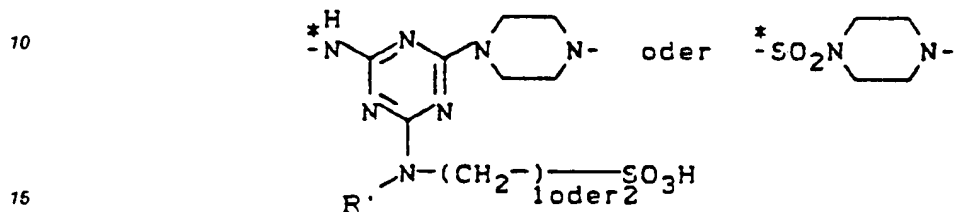


## Der Rest



5

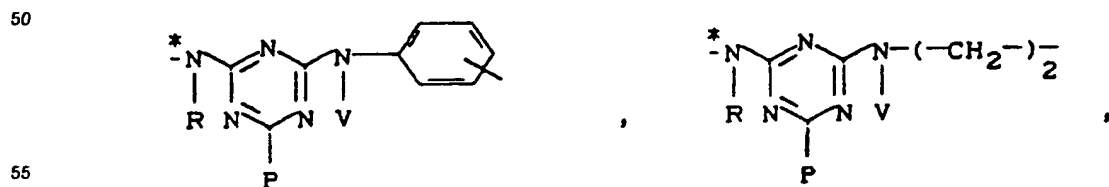
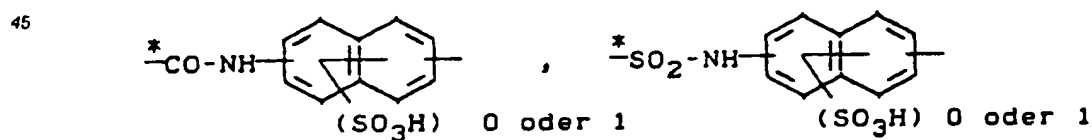
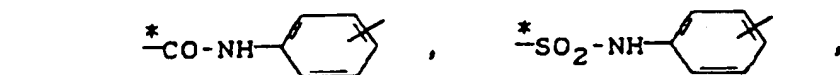
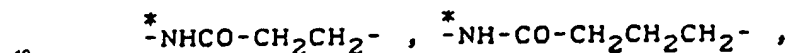
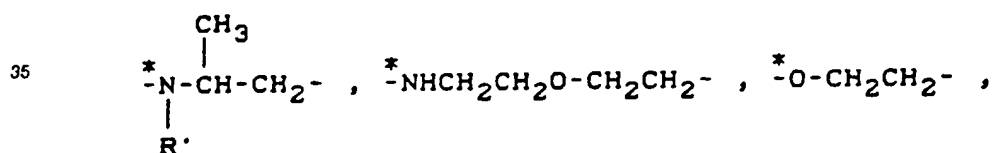
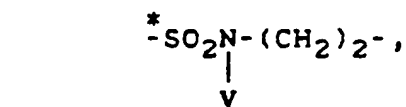
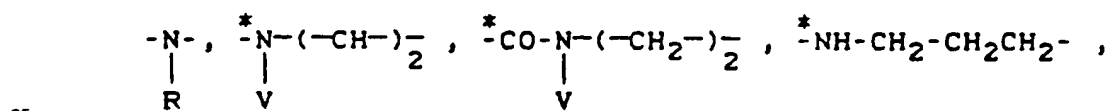
kann beispielsweise auch folgende Bedeutung haben:



wobei  $R' = H$  oder  $CH_3$ .

Der Stern markiert jeweils die Verknüpfungsstelle des Brückengliedes mit dem Farbstoffrest Fb.

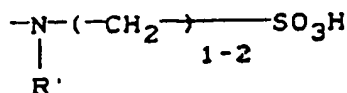
20 Beispiele für die Brückenglieder  $B'$  sind:



wobei

P = F, Cl oder gegebenenfalls substituiertes Amino, vorzugsweise

5



10

V = H, CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-X,R' = H oder CH<sub>3</sub> und

R und X die obengenannte Bedeutung haben.

Die Brückenglieder B und B' können jeweils gleiche oder verschiedene Bedeutung haben.

15

Der Rest Fb in Formel (1) kann in der üblichen Weise substituiert sein. Als Beispiele für weitere Substituenten an den Resten Fb seien genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Acetylaminogruppen, Propionylaminogruppen oder Benzoylaminogruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino oder Butylamino, Phenylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, N,N-Di-β-sulfatoethylamino, Sulfobenzylamino, N,N-Disulfobenzylamino, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(4-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo. Vorzugsweise enthalten die Reste Fb eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

30

Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin Fb der Rest eines Azofarbstoffes ist, enthalten als Substituenten vor allem Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylaminogruppen, Benzoylaminogruppen, Amino, Chlor, Brom, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl oder Sulfo.

35

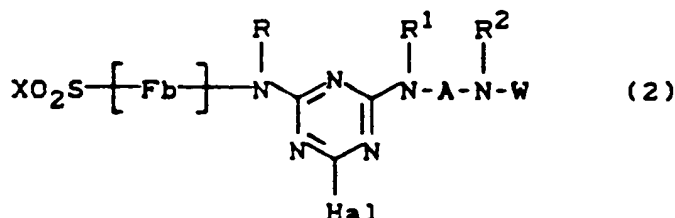
Der Rest R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ist, falls es sich um einen Alkylrest handelt, geradkettig oder verzweigt; er kann weitersubstituiert sein, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Sulfato. Als Beispiele für R seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Carboxymethyl, β-Carboxyethyl, β-Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, β-Methoxyethyl, β-Ethoxyethyl, β-Methoxypropyl, β-Chlorethyl, γ-Brompropyl, β-Hydroxyethyl, β-Hydroxybutyl, β-Cyanethyl, Sulfomethyl, β-Sulfoethyl, Aminosulfonylmethyl und β-Sulfatoethyl. Vorzugsweise ist R bzw. R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

40

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche in denen B und B' für eine direkte Bindung stehen und weiterhin solche, in denen -SO<sub>2</sub>X für -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> oder -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H steht.

Besonders bevorzugt sind trifunktionelle, faserreaktive Farbstoffe der Struktur (2)

45

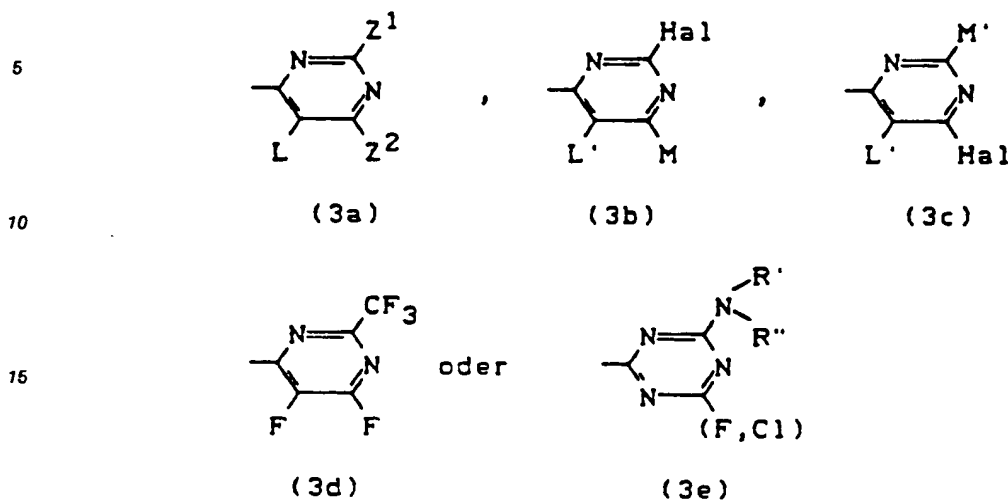


50

worin Fb, X, Hal, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und A die unter Formel (1) genannte Bedeutung zukommt und W für einen faserreaktiven Pyrimidinyl-, Methylpyrimidinyl-, Dichlortriazinyl-, Monochlortriazinyl- bzw. Monofluortriazinyl- Rest steht.

55

Beispiele für W sind:



worin

Hal = F, Cl, Br

L = H, Cl, Br, CN oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl,

L' = H, Cl oder Br

Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> = unabhängig voneinander H, Cl, Br, F oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, wobei Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> nicht gleichzeitig für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl stehen,

M = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CHBrF oder CBr<sub>2</sub>F,

M' = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CCIF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>,

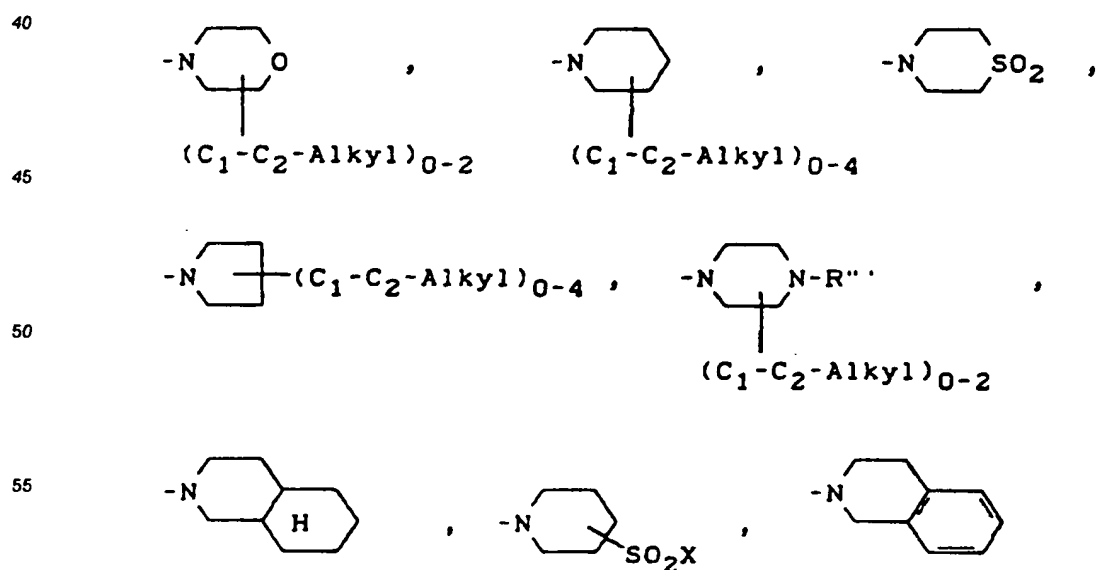
R' = H oder ein gegebenenfalls substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- bzw. cycloaliphatischer Rest und

R'' = R' oder ein gegebenenfalls substituierter Phenyl-, Benzyl-, Naphthyl- oder Hetarylrest oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe,

und

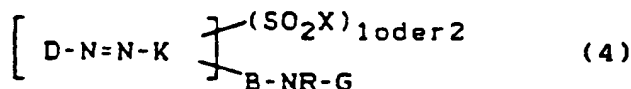
R' und R'' zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden können.

Als Substituenten für die Reste R' und R'' kommen insbesondere OH, Cl, Br, F, CN, CO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, OSO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>X sowie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl in Frage, bzw. zusammen mit dem N-Atom:



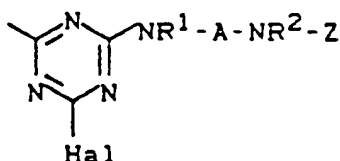
wobei X die obengenannte Bedeutung besitzt und  $R'' = H$ , gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl (Substituenten insbesondere OH,  $OSO_3H$ ,  $SO_2X$ ).

Bevorzugte Farbstoffe (1) sind Monoazo- und Polyazofarbstoffe der Formel (4) sowie deren Metallkomplexe



worin

D = Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,  
G =



und

K = Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid- oder heterocyclischen Reihe; in der heterocyclischen Reihe vorzugsweise ein Pyrazolon- oder Pyridon-Rest.

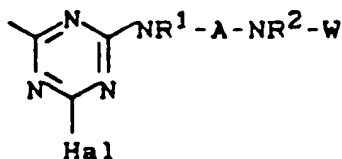
Die Reste D und K können dabei mit weiteren Azogruppen oder mit azogruppenhaltigen Resten und ebenso, wie es für den Rest Fb der Formel (1) weiter oben aufgeführt ist, substituiert sein.

Besonders bevorzugt sind dabei Farbstoffe der Formeln (5a) und (5b)



worin

X =  $-CH=CH_2$  oder  $-CH_2CH_2OSO_3H$ ,  
G' =



W = Rest der Formeln (3a) bis (3e) und

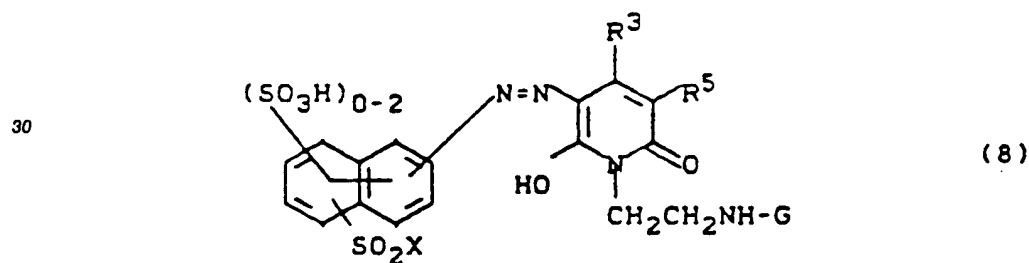
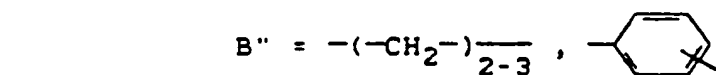
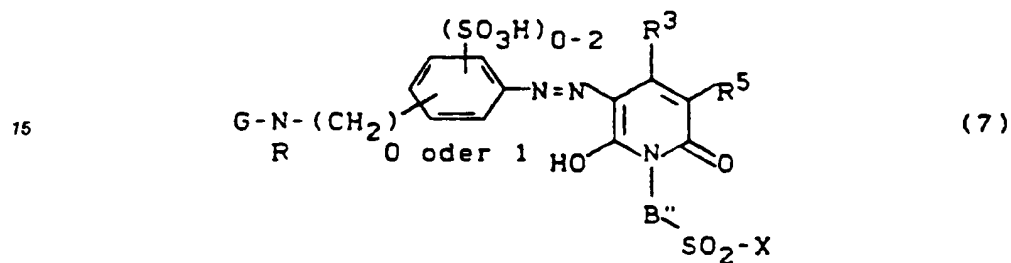
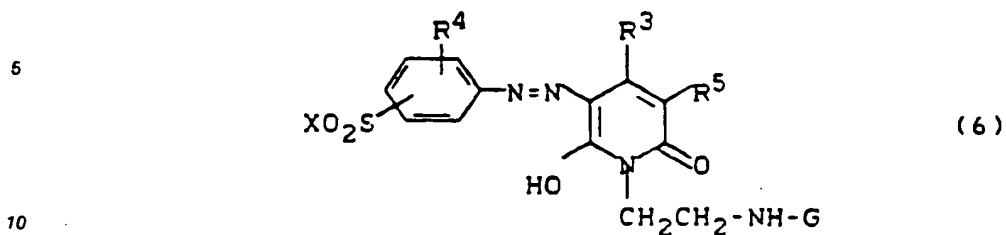
K' = Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Pyridon- oder Acetessigsäurearylid-Reihe ist, und

D, K, R und B die bereits obengenannte Bedeutung zukommt.

Beispiele für D sind vorzugsweise gegebenenfalls durch  $SO_3H$ , Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Carbalkoxy oder Sulfonamido substituiertes Phenyl bzw. Phenylen, gegebenenfalls durch  $SO_3H$ , Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiertes Naphthyl bzw. Naphthylen, gegebenenfalls durch  $SO_3H$  substituiertes 4-(Phenylazo)phenyl und gegebenenfalls durch  $SO_3H$  substituiertes Biphenylen.

K steht beispielsweise für den Rest einer Kupplungskomponente aus der Hydroxybenzol-, Hydroxynaphthalin-, Aminobenzol-, Aminonaphthalin-, Aminohydroxynaphthalinreihe, für einen 5-Hydroxy-3-methyl- (bzw. carboxy)-pyrazolon-, einen 6-Hydroxy-2-pyridon- oder einen gegebenenfalls  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- bzw.  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-ringsubstituierten Acetessigsäurearylid-Rest. Die drei letztgenannten Reste sind auch geeignete Beispiele für K'. K und K' können die üblichen Substituenten, insbesondere Sulfonsäuregruppen aufweisen.

Bevorzugt sind die folgenden Farbstoffe der Formeln (6) bis (43):



worin

$R^3$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, COOH,

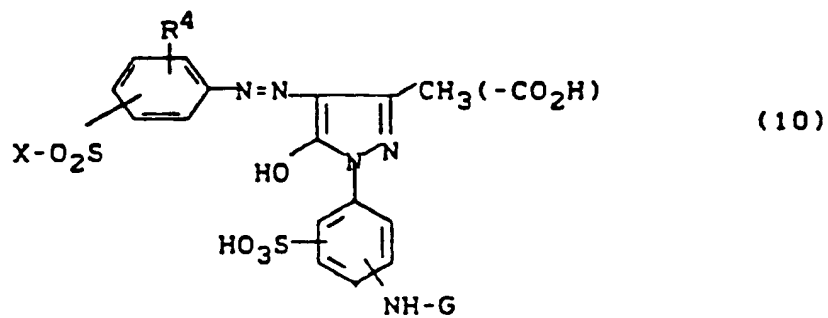
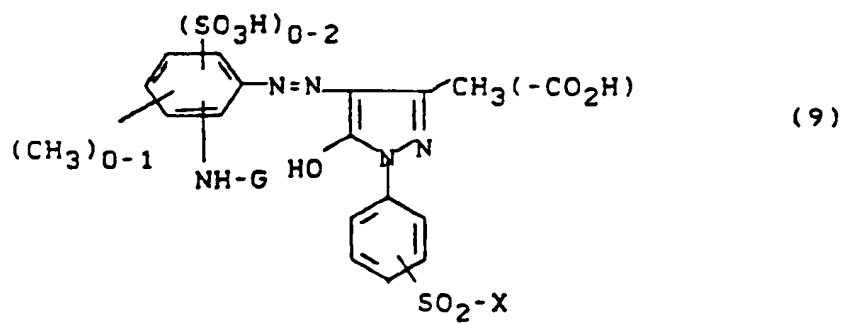
$R^4$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO<sub>3</sub>H

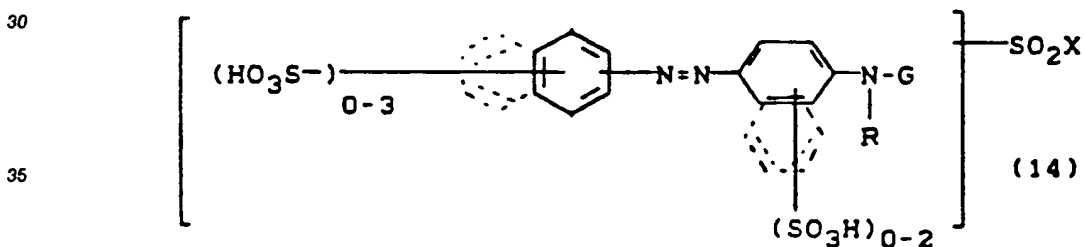
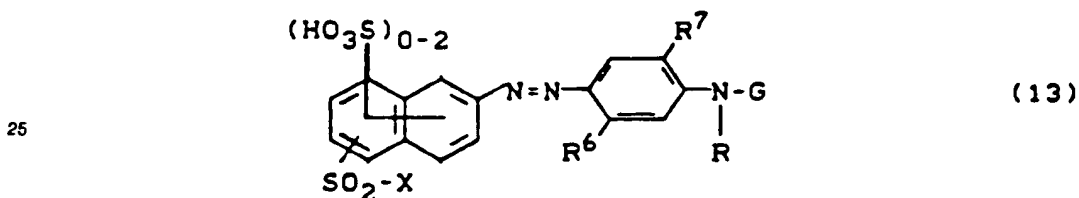
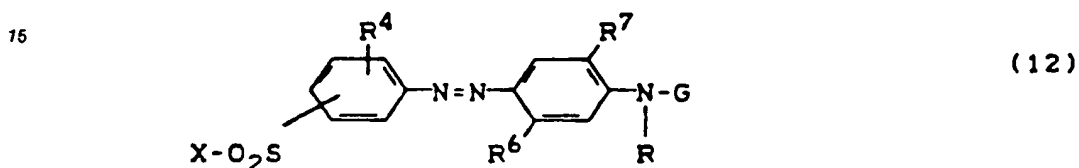
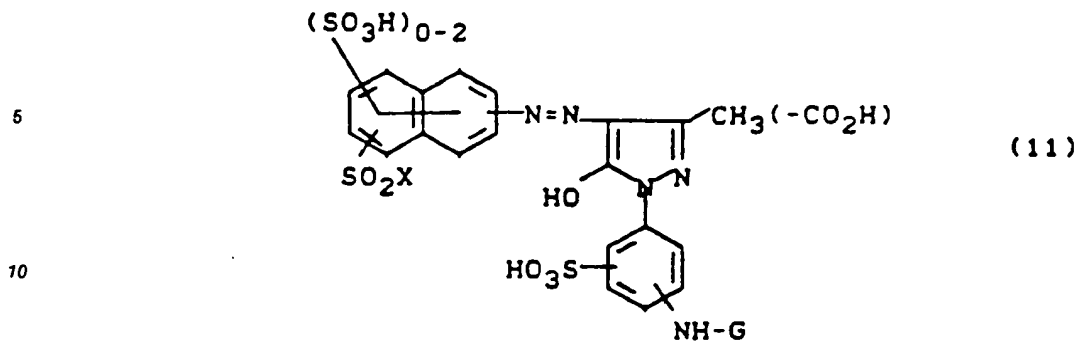
40  $R^5$  = H, SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH<sub>2</sub> sowie Carbonsäuremono- und -di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamid.

45

50

55





40 worin

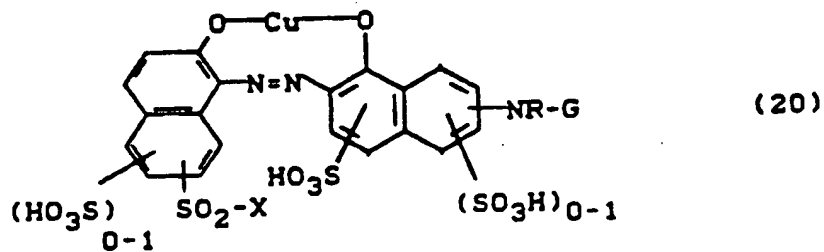
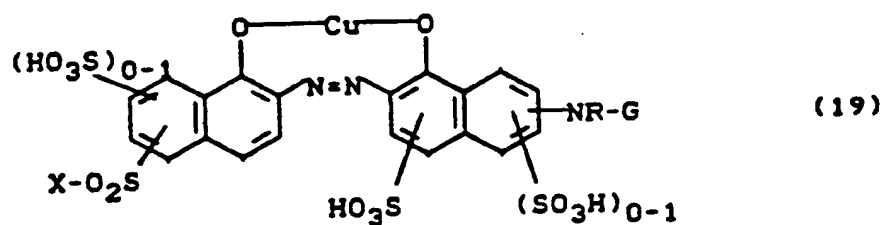
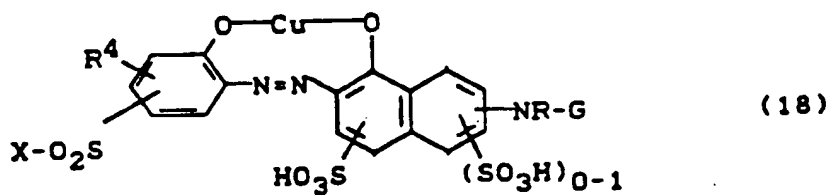
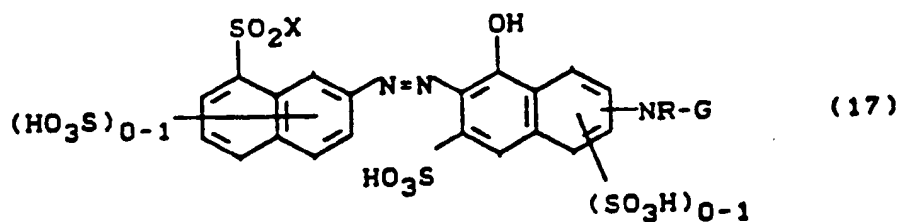
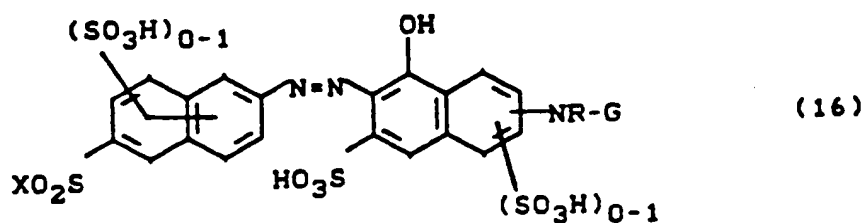
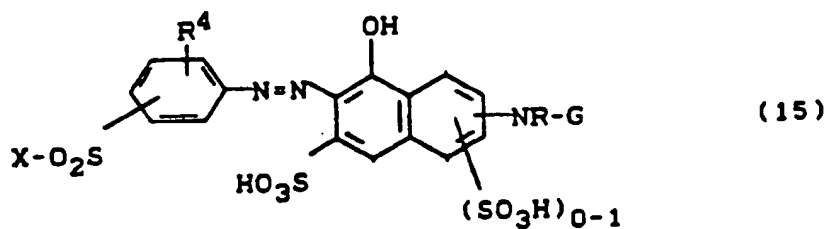
45

50

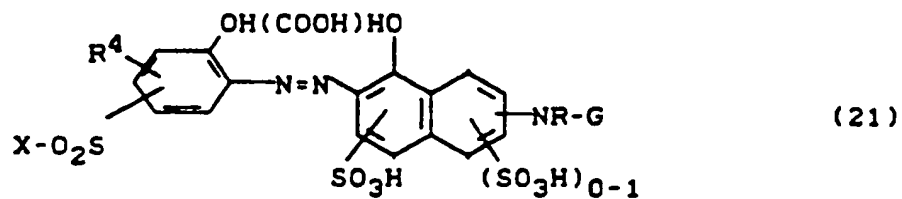
55

R<sup>6</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino wie gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Cl, Br, Aminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino,

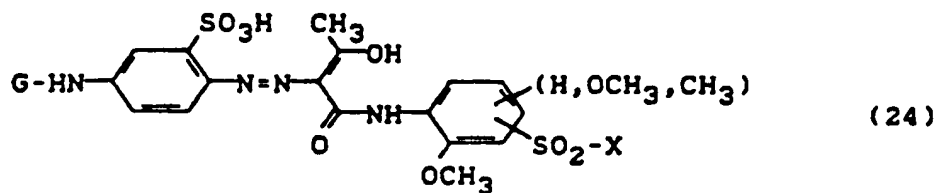
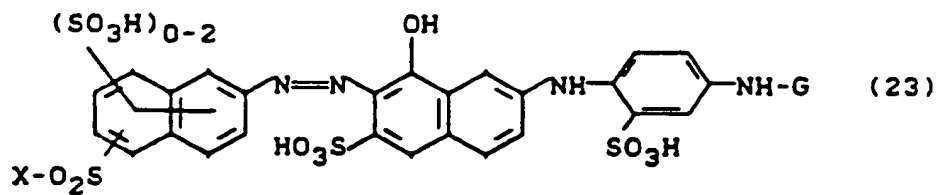
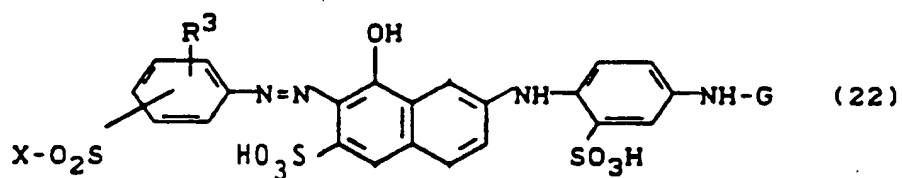
R<sup>7</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, OH, SO<sub>3</sub>H

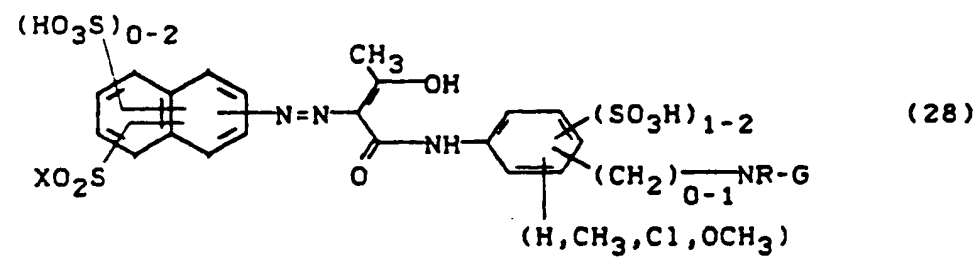
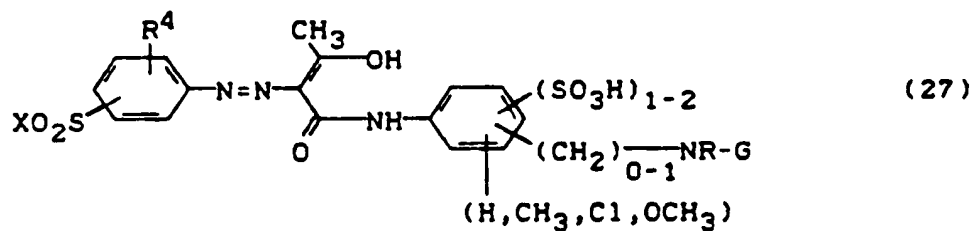
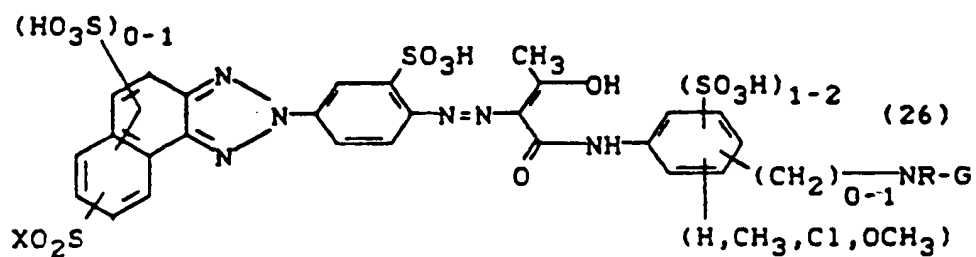
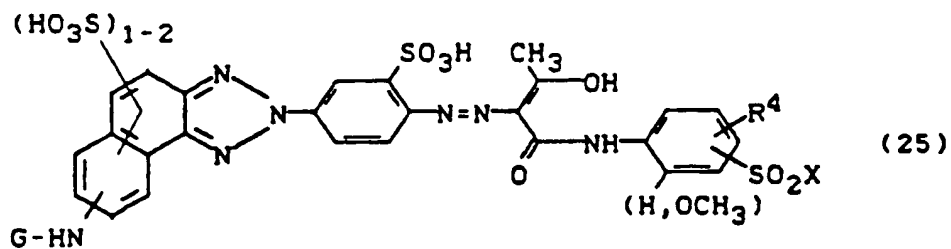


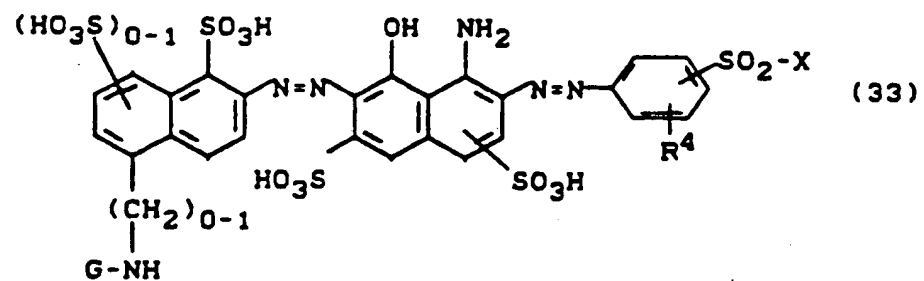
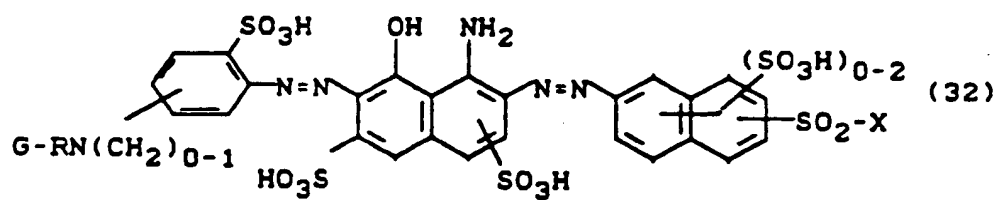
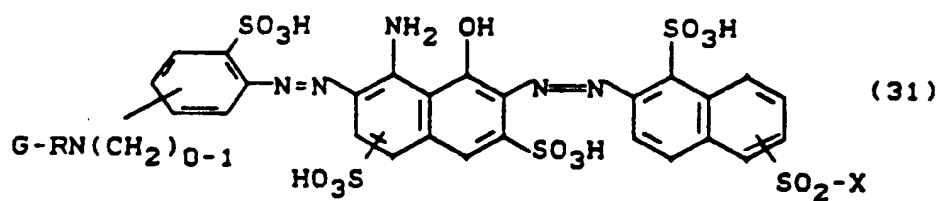
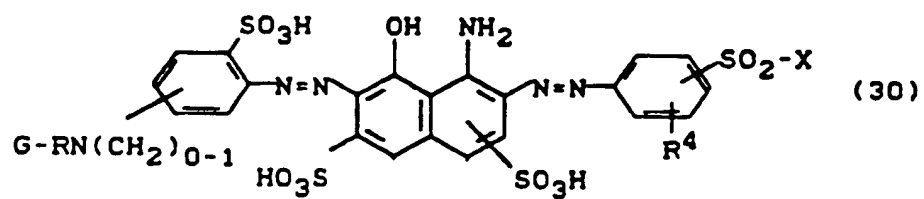
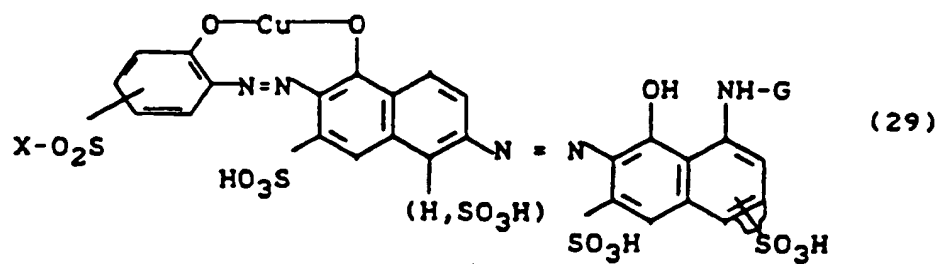
## 1:2-Metallkomplexe von Farbstoffen

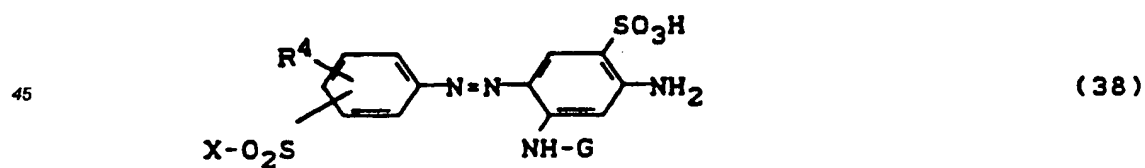
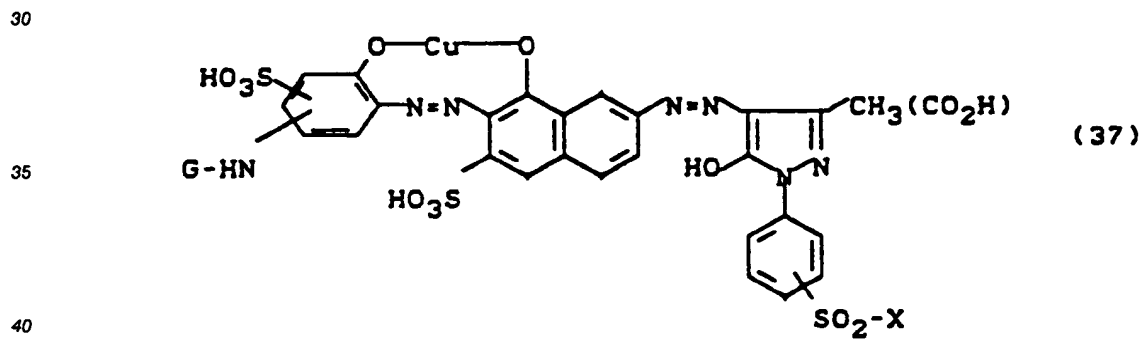
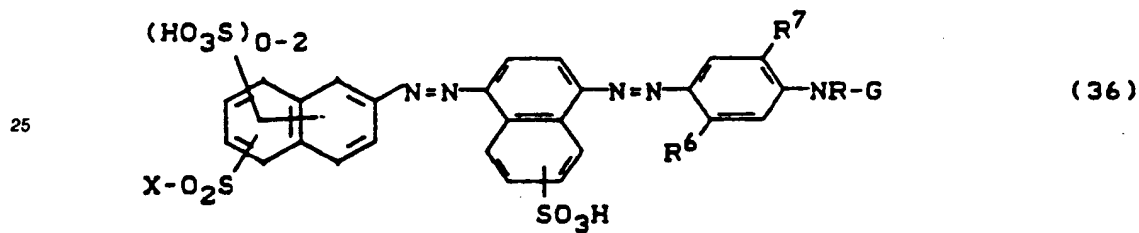
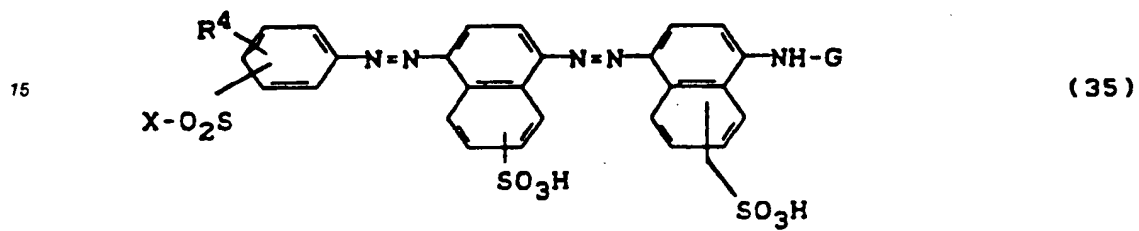
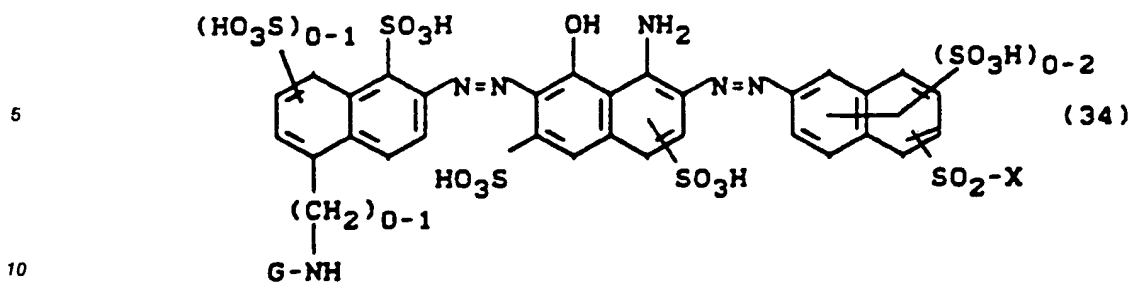


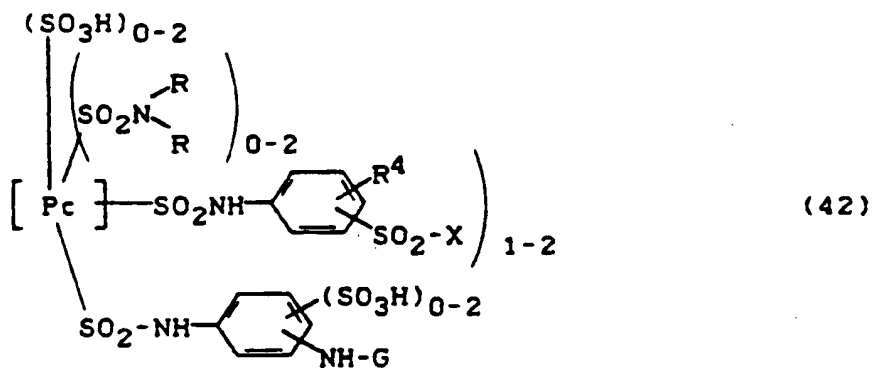
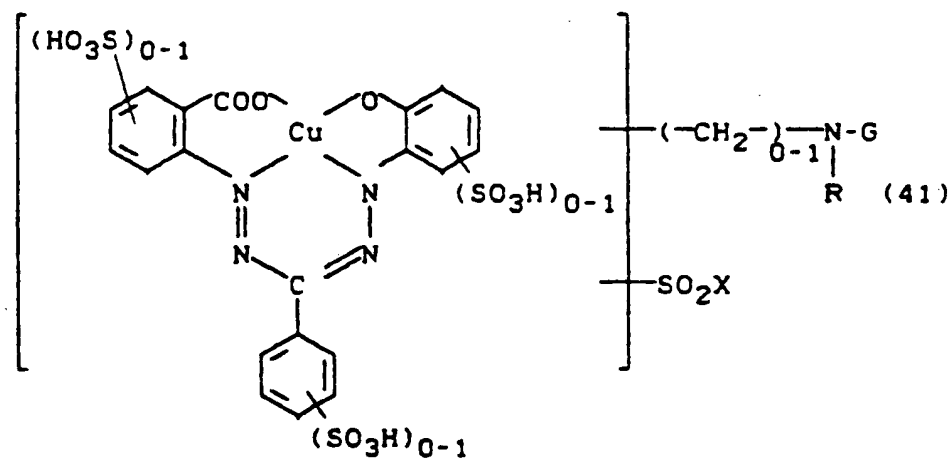
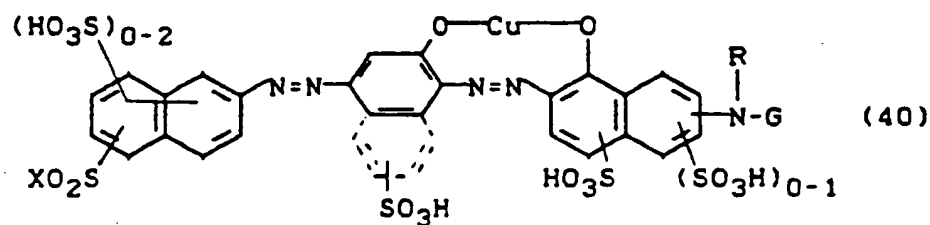
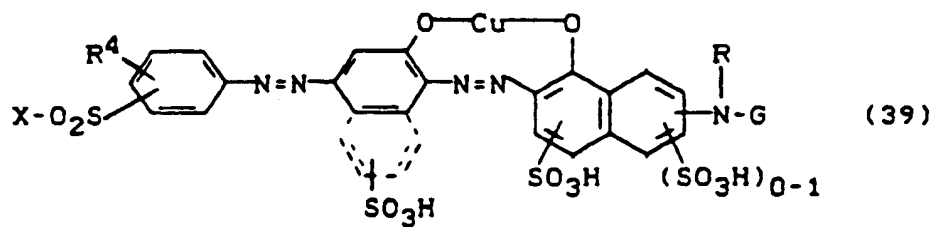
10 insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (21) oder einen Farbstoff (21) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.



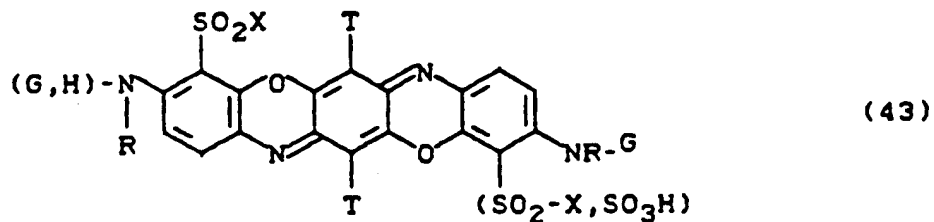








50 worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt.



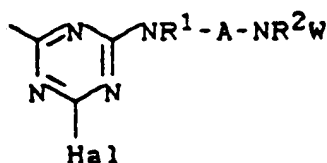
10 wobei

T = Cl, Br, OCH<sub>3</sub>

Besonders bevorzugte Farbstoffe (1) sind solche mit

X = CH<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H oder CH=CH<sub>2</sub> und

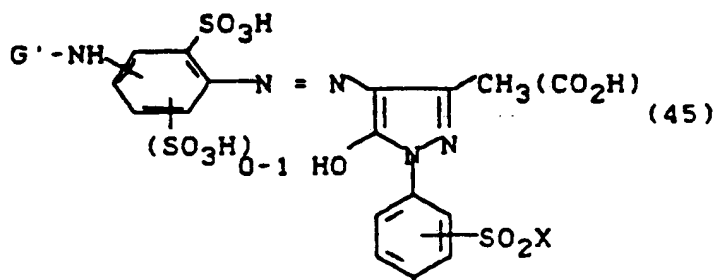
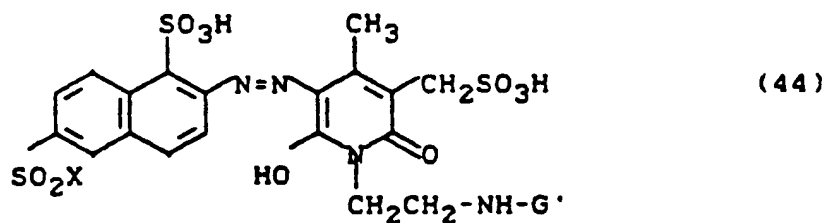
15 G' =



25 worin

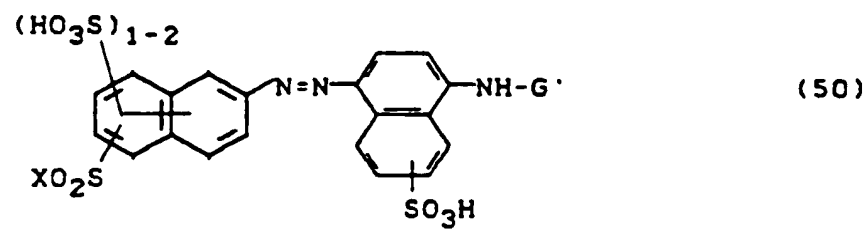
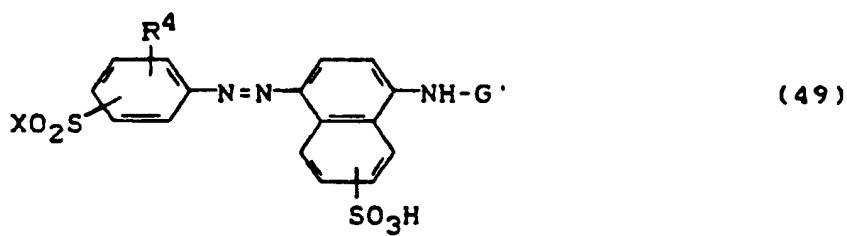
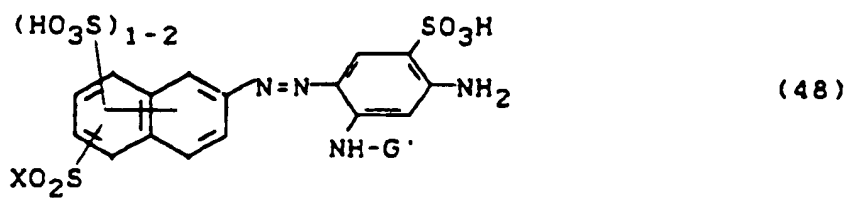
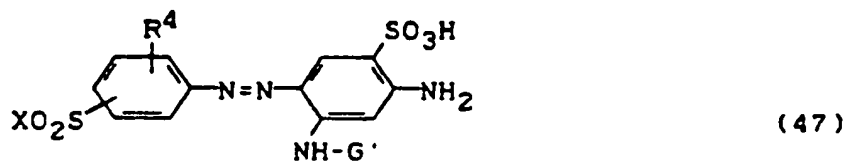
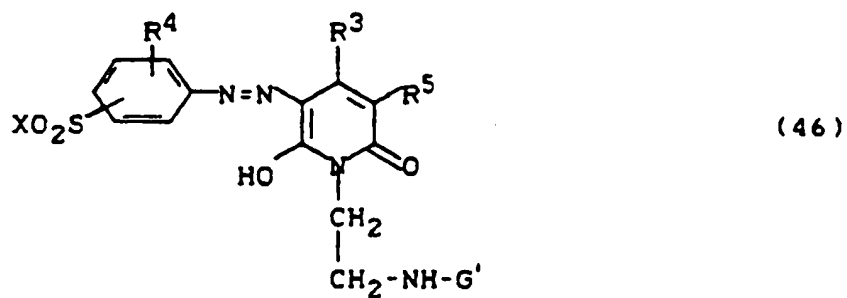
W = Rest der Formeln (3a) bis (3e),

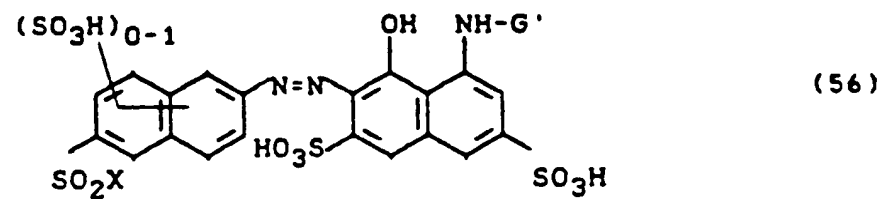
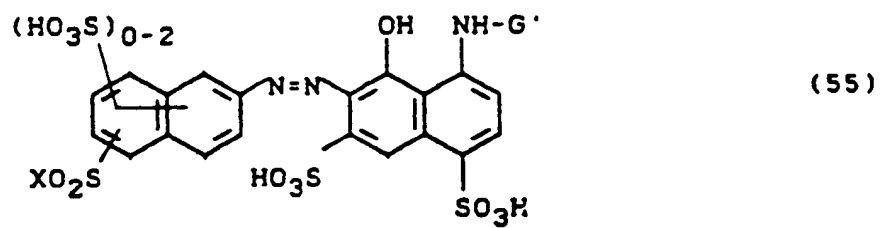
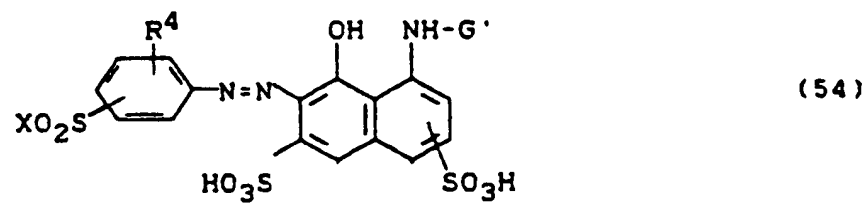
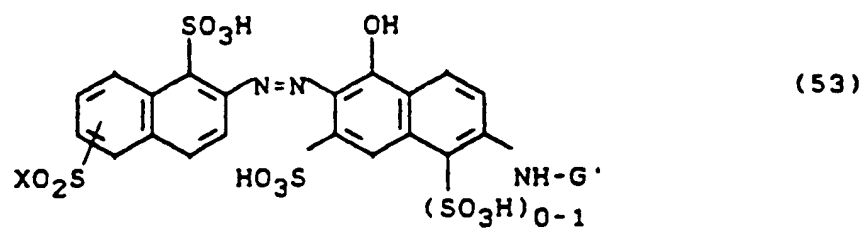
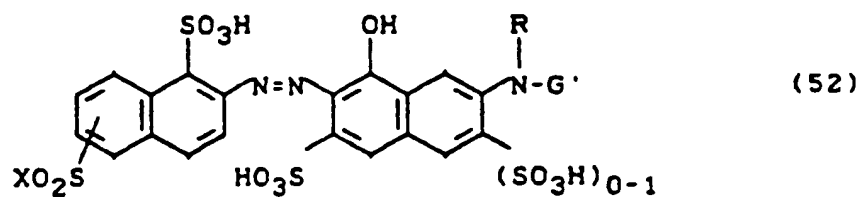
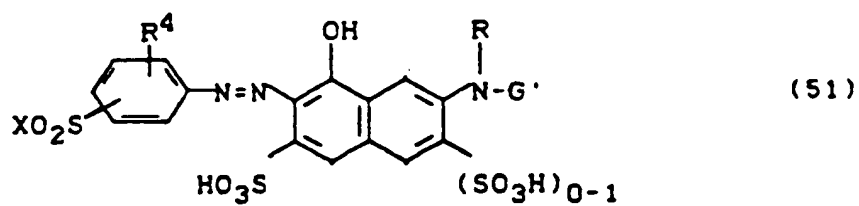
und dabei insbesondere solche mit 1-6 wasserlöslichmachenden Gruppen, vorzugsweise Sulfogruppen, insbesondere die folgenden der Formeln (44) bis (74):

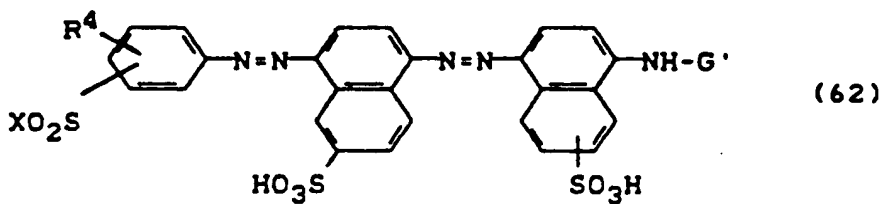
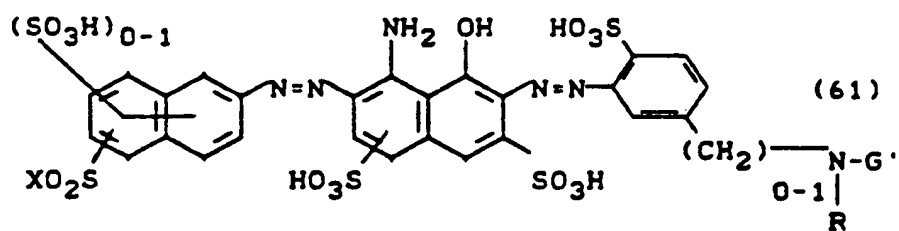
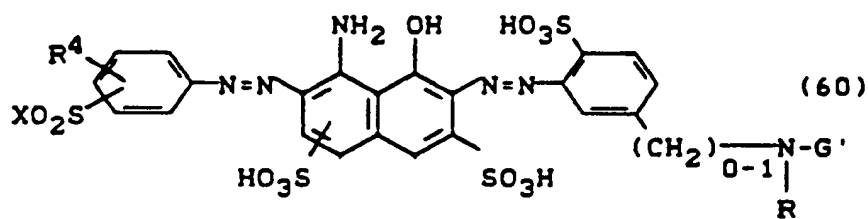
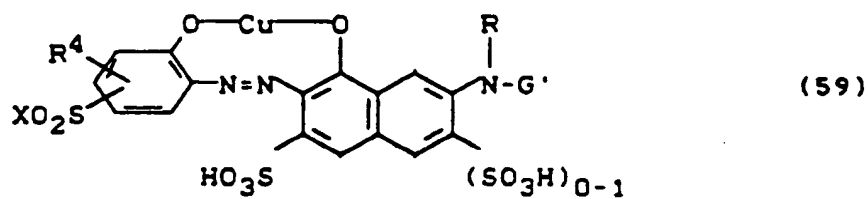
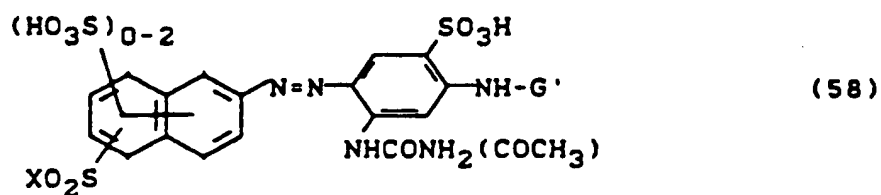
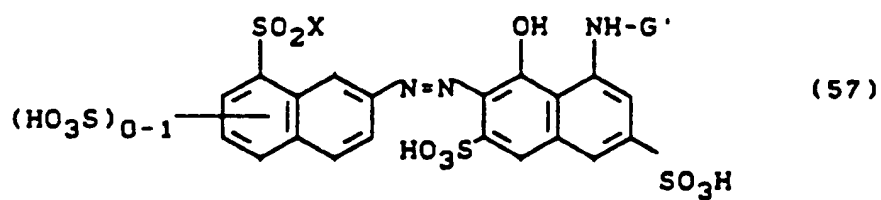


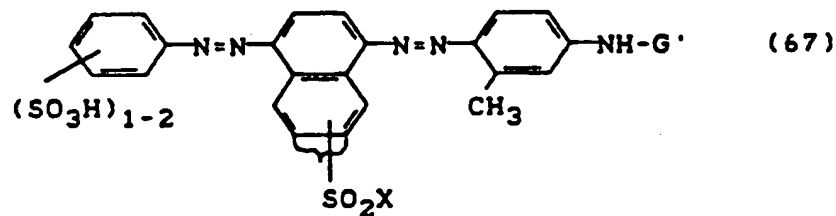
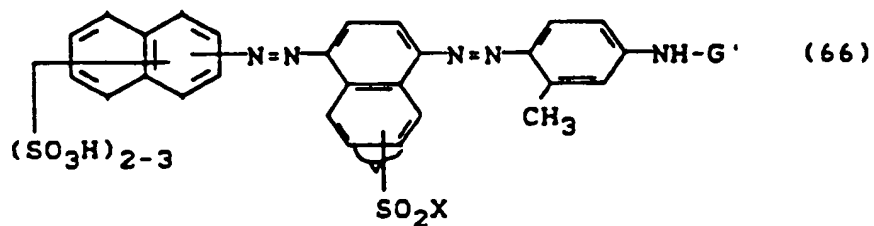
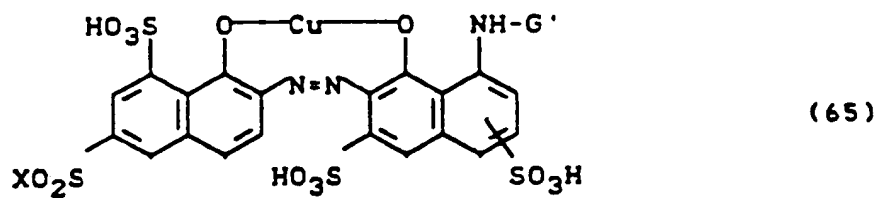
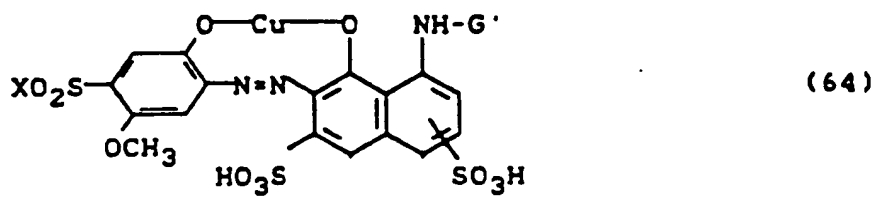
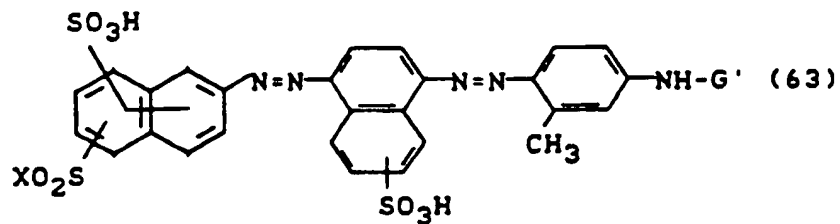
50

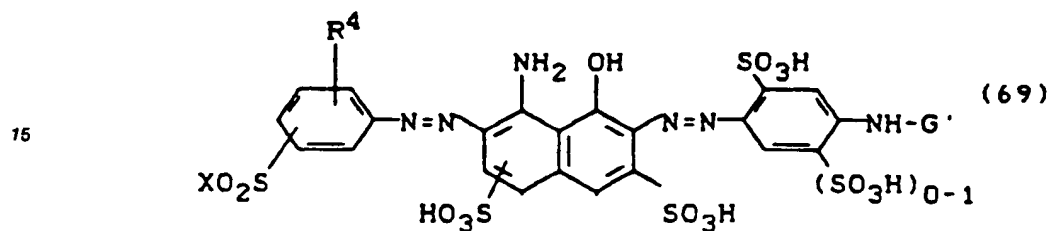
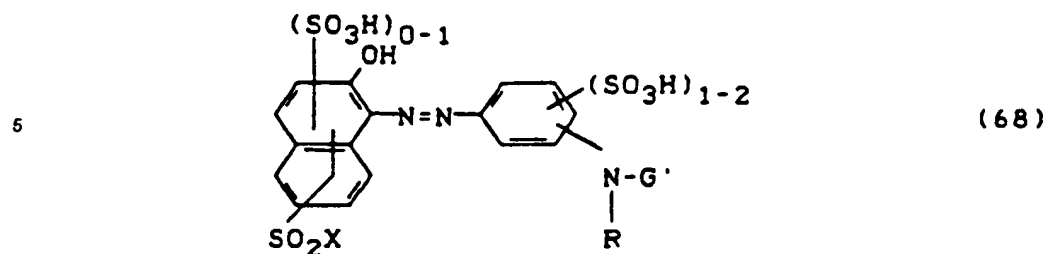
55



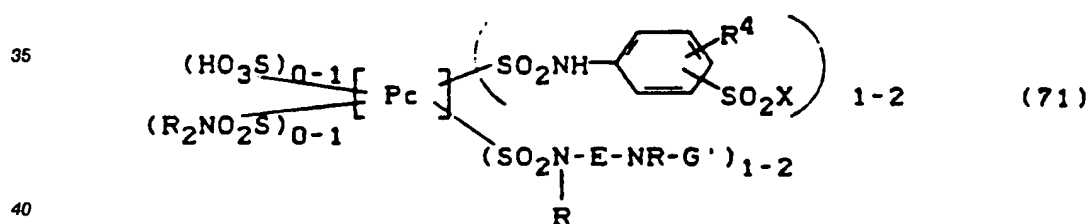
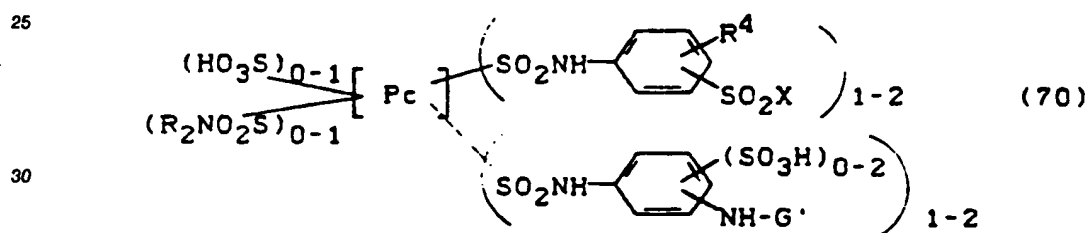




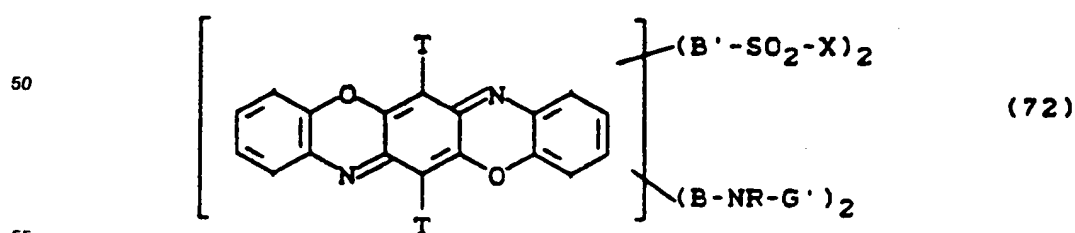




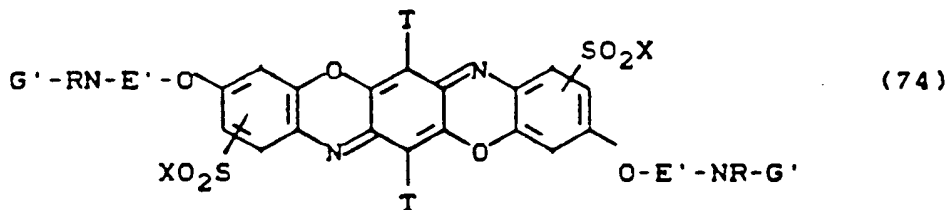
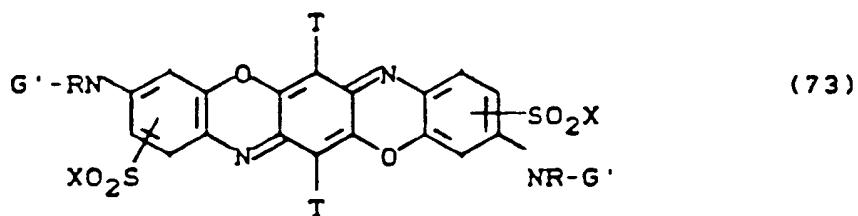
Bevorzugte Farbstoffe sind weiterhin solche, bei denen Fb für einen Farbstoffrest aus der Phthalocyanin-, Formazan- und insbesondere der Triphendioxazinreihe steht.



worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen und R die obengenannte Bedeutung besitzt.



vorzugsweise



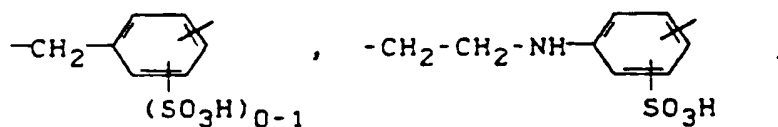
wobei E' = aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenylen und T, R, B, B', G', X die obengenannte Bedeutung haben.

25 Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel (2) sind solche, bei denen

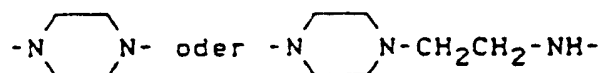
Hal = Cl oder F,

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder CH<sub>3</sub>,

A = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,



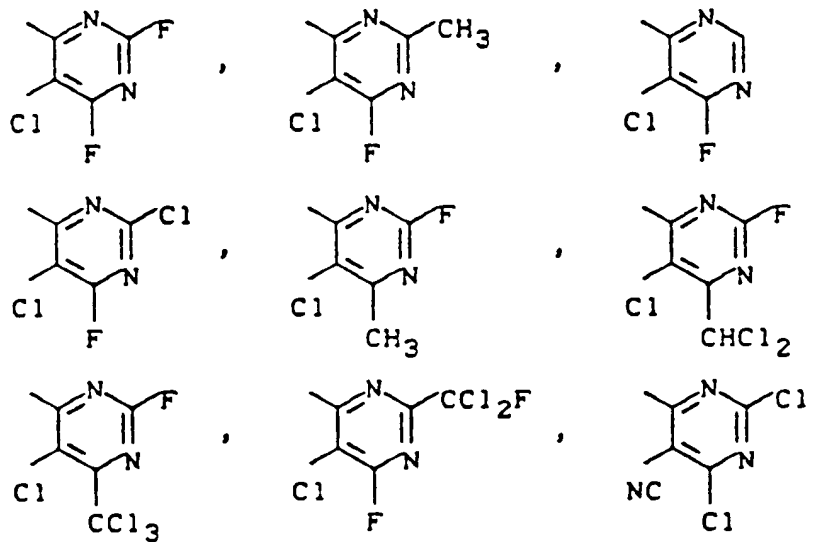
35 sowie der Rest NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- für



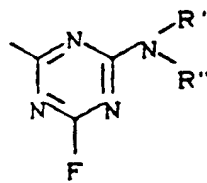
steht,

und

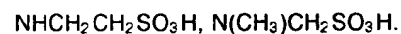
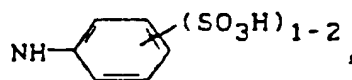
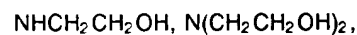
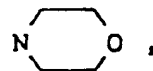
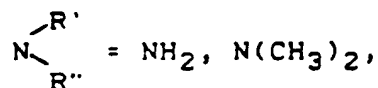
W =



oder

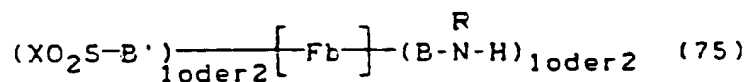


mit

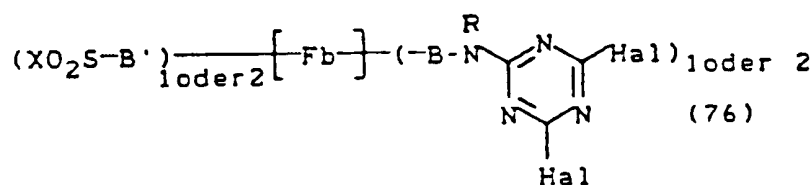


Die neuen Farbstoffe lassen sich nach den verschiedenartigsten in der Farbstoffchemie üblichen Herstellungsverfahren erhalten. Beispielhaft seien die folgenden genannt:

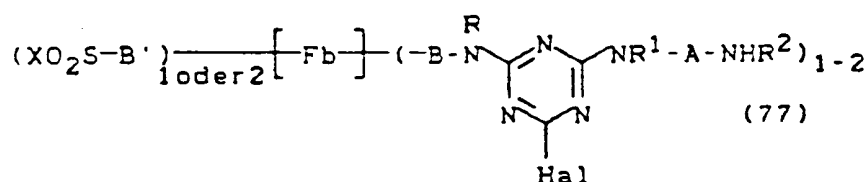
1) Farbstoffe der Formeln



werden in bekannter Weise mit 1 oder 2 Äquivalenten Cyanurfluorid, Cyanurchlorid bzw. Cyanurbromid unter Abspaltung von H-Hal zu Verbindungen der Formel

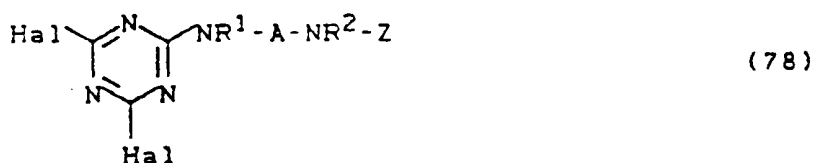


umgesetzt und nachfolgend mit einem Diamin- oder Hydrazinderivat  $HNR^1-A-NR^2H$  bei pH 6-8 zu Farbbasen der Formel



kondensiert. Durch erneute Kondensation mit einer Reaktivkomponente, wie z.B. Hal-Z, gelangt man unter Abspaltung von H-Hal zu Farbstoffen der Formel (1).

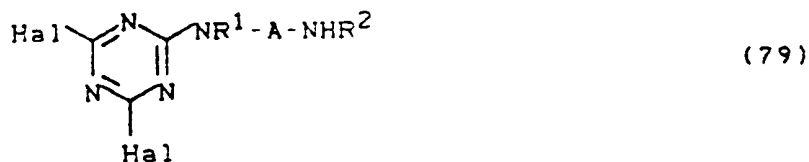
2) Farbstoffe der Formel (75) werden in analoger Weise wie unter 1) (pH 6-8) mit Verbindungen der Formel



zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen (1) kondensiert. Die Verbindung (78) erhält man ihrerseits durch Umsetzung von Cyanurhalogenid mit Diaminen der Formel  $HNR^1-A-NHR^2$  und anschließende Reaktion mit Reaktivkomponenten Hal-Z.

3) Farbstoffe der Formel (76) werden in entsprechendem Molverhältnis mit Verbindungen  $HNR^1-A-NR^2-Z$ , die durch Kondensation der Diamine mit Hal-Z resultieren, zu polyfunktionellen Farbstoffen (1) umgesetzt.

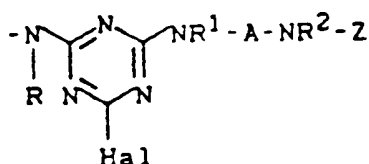
4) Farbstoffe der Formel (77) mit B = direkte Bindung sind zugänglich, indem man Farbstoffe der Formel (75) mit B = direkte Bindung mit Verbindungen der Formel



bei pH-Werten von 4 bis 5,5 unter H-Hal-Abspaltung kondensiert.

5) Farbstoffe der Formeln (1) und (2) mit dem Rest  $-SO_2X = SO_2CH_2CH_2OH$  werden in bekannter Weise zu den Farbstoffen der Formeln (1) und (2) mit dem Rest  $-SO_2X = SO_2CH_2CH_2OSO_3H$  sulfatiert.

6) Vorprodukte von Fb mit 1 oder 2 Resten  $-SO_2X$  bzw. 1 oder 2 Resten der Formel



(80)

werden miteinander beispielsweise durch Kondensation oder, wie im Falle von Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, durch Azokupplung umgesetzt und anschließend gegebenenfalls metallisiert.

Solche Vorprodukte sind beispielsweise bekannte Diazokomponenten, Kupplungskomponenten, 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure-Verbindungen, aromatische oder aliphatische primäre oder sekundäre Amine, Phthalocyaninsulfochloride, Aminophenolverbindungen und Aminobenzoessäure-Verbindungen. Solche Ausgangsverbindungen und deren Reaktionsweisen sind in großer Zahl in der Literatur für die Herstellung von bekannten Farbstoffen beschrieben.

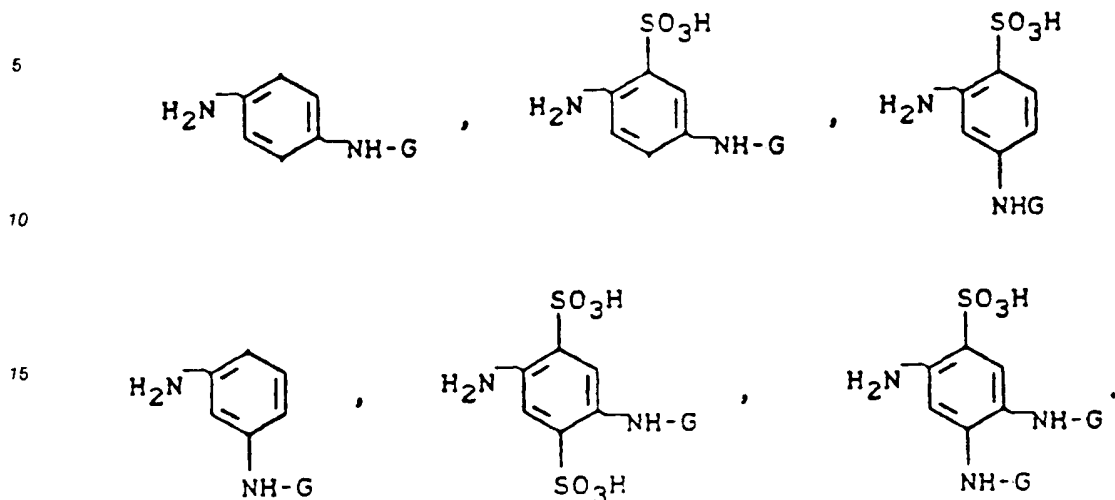
Als Diazokomponenten, die 1 bis 2 Gruppen  $-SO_2X$  enthalten, seien genannt:

Anilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, Anilin-4- $\beta$ -thiosulfatoethylsulfon, Anilin-4-vinylsulfon, Anilin-4- $\beta$ -chlorethylsulfon, Anilin-3- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, Anilin-3-vinylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-anilin-5- $\beta$ -thiosulfatoethylsulfon, 2-Methoxyanilin-5-vinylsulfon, 4-Methoxy-anilin-3- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 4-Methoxy-anilin-3- $\beta$ -vinylsulfon, 2,5-Dimethoxyanilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-vinylsulfon, 2,5-Dimethoxy-anilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, Anilin-2- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Chloranilin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 4-Chloranilin-3- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 3-(3- oder 4-Aminobenzoyl)-aminophenyl- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-vinylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 6-Carboxy-anilin-3-vinylsulfon, 2-Sulfoanilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Sulfoanilin-4-vinylsulfon, 2,4-Disulfoanilin-5-vinylsulfon, 2-Hydroxyanilin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Hydroxy-anilin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 3-Sulfo-2-hydroxy-anilin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-6- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1-Sulfo-2-naphthylamin-6- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1-Sulfo-2-naphthylamin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 6-Sulfo-2-naphthylamin-8- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Amino-3-sulfo-naphthalin-6,8-bis-( $\beta$ -sulfatoethylsulfon), 2-Brom-1-aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2,6-Dichlor-1-aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-5- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 2-Naphthylamin-8- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 8-Sulfo-2-naphthylamin-6- $\beta$ -sulfatoethylsulfon.

Geeignete Diazokomponenten mit dem Rest



sind beispielsweise



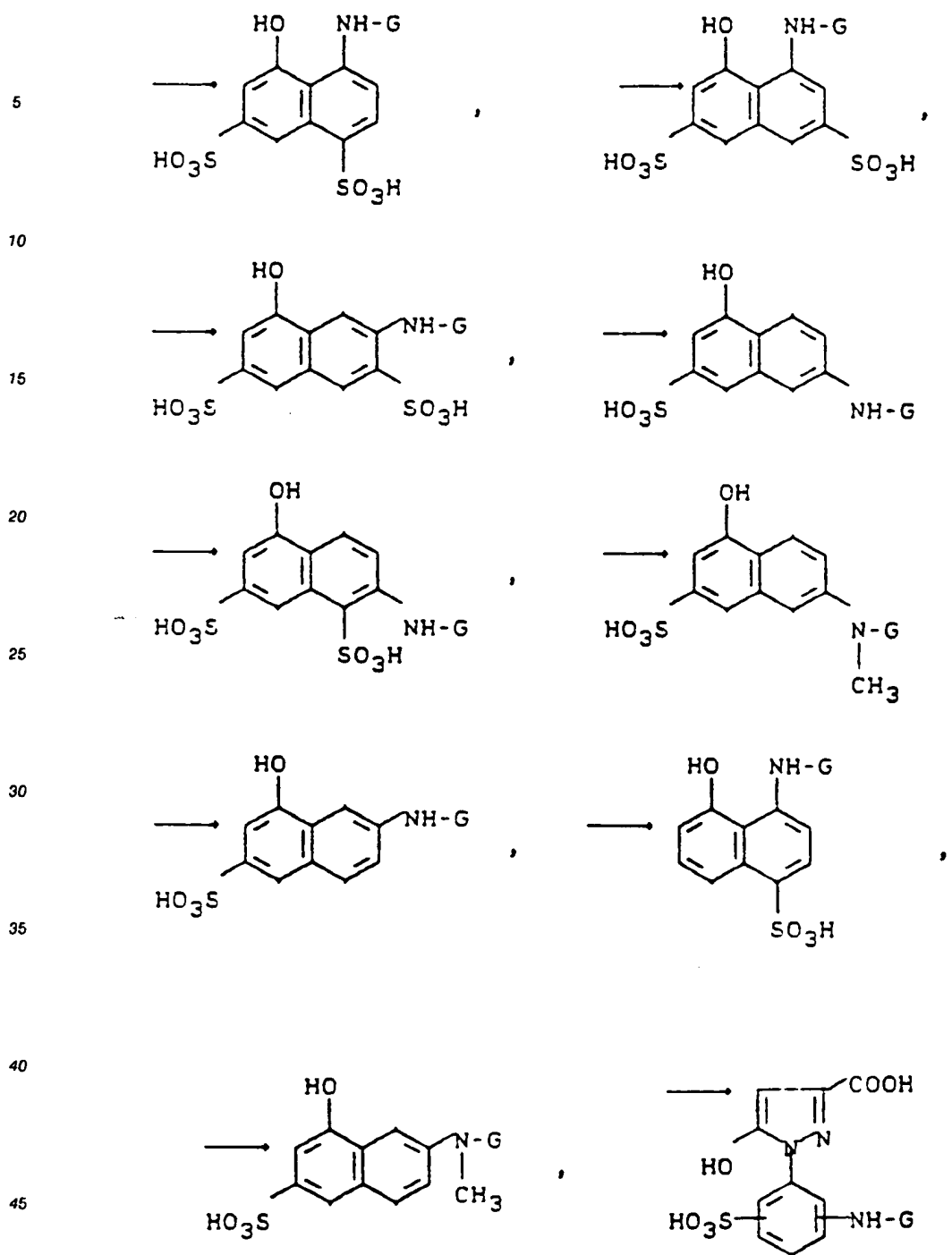
Aromatische Monoamine und Diamine, die sowohl als Diazo- als auch als Kupplungskomponente bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen verwendet werden können, sind beispielsweise:

25 Anilin, 3-Methylanilin, 3-Chloranilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 3-Methoxyanilin, 3-Methyl-6-methoxyanilin, 3-Aminophenylharnstoff, 3-Acetylamino-6-methylanilin, 2-Amino-4-acetylamino-1-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1-Naphthylamin-7- $\beta$ -sulfatoethylsulfon, 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diamino-4-methyl- oder -methoxy-benzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure, 3-Acetylamino-anilin, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 3-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure, 1-N-Acetoacetylamino-4-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-4-N-methyl-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-3-methyl-4-aminobenzol, 1-N-Acetoacetylamino-3-methoxy-4-aminobenzol, 4-Amino-3-sulfo-acetoacetylanilid, 1-(3'-Amino-phenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(4'-Aminophenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Sulfo-4'-aminophenyl)-3-carbethoxy-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-4'-sulfo-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5), 1-(2',4',6'-Trimethyl-3'-amino-5'-sulfophenyl)-3-carbethoxy-pyrazolon(5), 1-(4'-Amino-phenyl)-3-methyl-pyrazolon(5), 1-(3'-Amino-6'-methyl-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon(5).

Aromatische Diamine, die als Tetrazokomponenten zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazoverbindungen dienen können, sind beispielsweise:

40 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methyl-benzol, 1,6-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure, 2,5-Diamino-4,8-disulfonaphthalin, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,7-Diamino-diphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-benzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diamino-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy- oder -3,3'-dimethyl- oder -2,2'-dimethyl- oder -2,2'-dichlor- oder -3,3'-diethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder 3,3'-disulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl- oder -3,3'-dimethoxy- oder -2,2'-dimethoxy-6,6'-disulfodiphenyl, 4,4'-Diamino-2,2',5,5'-tetrachlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder 3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2-nitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-5-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2',3,3'-tetramethyl-diphenylmethan, 4,4'-diamino-diphenylethan, 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diamino-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1,2-Di-(4'-amino-phenoxy)-ethan.

Kupplungskomponenten, die in den erfindungsgemäßen Mono- oder Disazofarbstoffen enthalten sein können oder zu deren Herstellung dienen, sind insbesondere beispielsweise die Verbindungen der Formeln:



50 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mono- und Disazoverbindungen und auch deren Metallkomplex-  
 farbstoffe kann in üblicher Weise vorgegangen werden, indem beispielsweise analog den bekannten  
 Diazotierungs- und Kupplungsmethoden Umsetzung der diazotierten aromatischen Amine mit den Kupp-  
 lungskomponenten erfolgt und diese Azoverbindungen gegebenenfalls durch nachfolgende Metallisierung  
 analog bekannten Verfahrensweisen (s. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4. Ausgabe  
 55 (1965), Band 10/3, S. 452 ff.; Angewandte Chemie 70, 232-238 (1958); Angewandte Chemie 64, 397 (1952))  
 in die entsprechenden Schwermetallkomplexverbindungen, wie die Kupfer-, Kobalt- oder Chromkomplexver-  
 bindungen, überführt.

Andere Umwandlungsreaktionen der Farbstoffe oder deren Vorprodukte, wie Metallisierungsreaktionen, Sulfierungen, Triazolierungen oder Einführung von Acylamino- oder Triazinyl-Gruppierungen, können im allgemeinen in beliebigen Stufen der Farbstoffsynthese vorgenommen werden. Einzelheiten können den nachfolgend aufgeführten Beispielen entnommen werden.

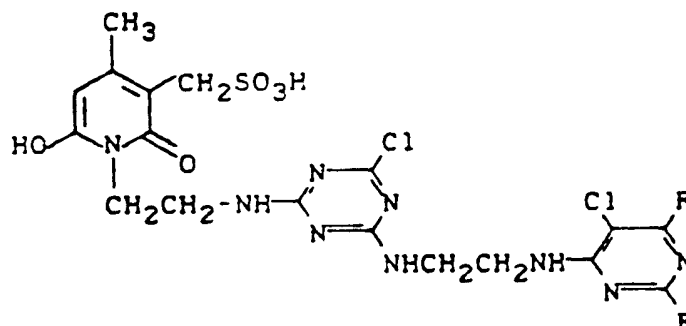
Die angegebenen Formeln sind die der freien Säuren. Bei der Herstellung werden im allgemeinen die Salze erhalten, insbesondere die Alkalisalze wie Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze. Die Farbstoffe können aber auch als konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien, insbesondere solchen aus Cellulose und Polyamiden. Sie sind besonders geeignet zum Färben von Cellulosematerialien in Auszieh- und Klotz-Kaltverweilverfahren, sowie zum Bedrucken von Baumwolle und Zellwolle.

Man erhält bei gutem Aufbauvermögen und hohen Fixierausbeuten Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, insbesondere Naßechtheiten.

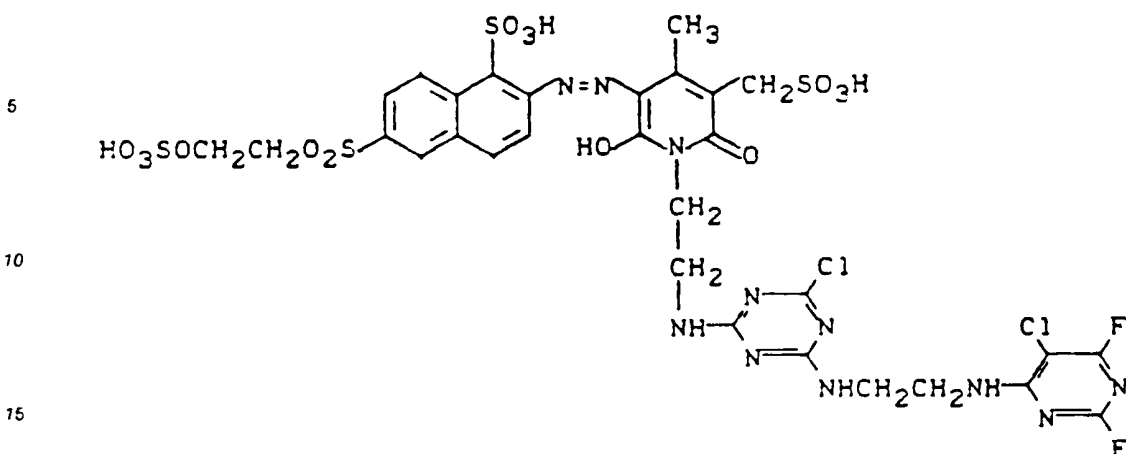
#### Beispiel 1

0,1 Mol 1-Aminoethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon (2) werden in Wasser gelöst und mit 0,105 Mol 2,4,6-Trichlortriazin bei 0 bis 5 °C und pH = 7,5 umgesetzt. Während der Reaktion wird der pH-Wert mit Sodalösung konstant gehalten. Nach beendeter 1. Kondensation wird mit 0,1 Mol Ethylendiamin versetzt und die Temperatur auf 50 °C erhöht, wobei der pH-Wert mit Sodalösung bei 7,5 gehalten wird. Nachdem auch die 2. Kondensation beendet ist, wird der Ansatz auf 0 °C gekühlt und mit 0,103 Mol 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin versetzt. Auch während der 3. Kondensation wird der pH-Wert bei 7,5 gehalten. Nach beendeter Kondensation erhält man das Kondensationsprodukt der Formel



0,095 Mol 2-Amino-6-β-sulfatoethylsulfonylnaphthalin-1-sulfonsäure werden in 300 ml Wasser gelöst und mit Natriumnitritlösung salzsauer diazotiert. Nach dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu der Kupplungskomponente gegeben und der pH-Wert mit Sodalösung auf 5 - 6 eingestellt.

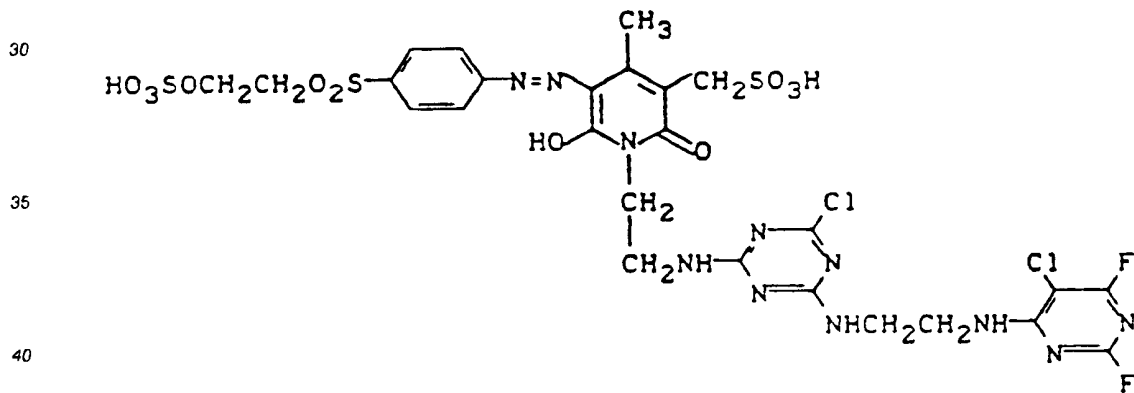
Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Es resultiert ein in Wasser leicht lösliches gelbes Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel



20 enthält. Der Farbstoff färbt Baumwolle stark grünstichig gelb.

### Beispiel 2

25 Ersetzt man im Beispiel 1 die Diazokomponente durch die äquivalente Menge an 1-Amino-4- $\beta$ -sulfatoethyl-sulfonylbenzol und arbeitet ansonsten wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man den Farbstoff der Formel

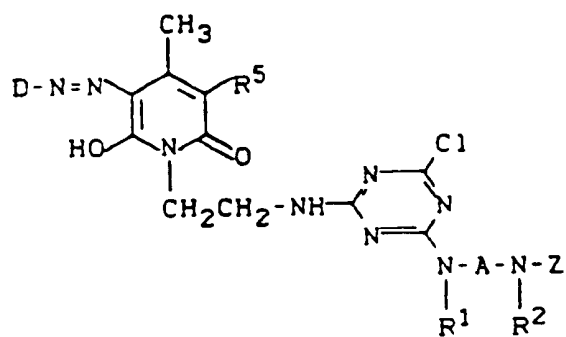


Der Farbstoff färbt Baumwolle stark grünstichig gelb.

45 Analog Beispiel 1 erhält man bei Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen D-NH<sub>2</sub>, NHR<sup>1</sup>-A-NHR<sup>2</sup>, Z-F und



die grünstichig gelben Farbstoffe der Formel



der folgenden Tabelle

Bsp.	D	R <sup>5</sup>	-NR <sup>1</sup> -A-NR <sup>2</sup>	Z
3		-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H		
4		"	"	"
5	"	"		"
6		-CONH <sub>2</sub>	"	
7		"	"	"
8	"	-SO <sub>3</sub> H		

Bsp.	D	R <sup>5</sup>	-NR <sup>1</sup> -A-NR <sup>2</sup>	Z
9		-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H		
10	"	"		"
11		"	"	
12	"	-CONH <sub>2</sub>		
13	"	"		"

Bsp.	D	R <sup>5</sup>	-NR <sup>1</sup> -A-NR <sup>2</sup>	Z
14		-SO <sub>3</sub> H		
15	"	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	"	
16	"	"		"
17	"	"		"
18		"		"

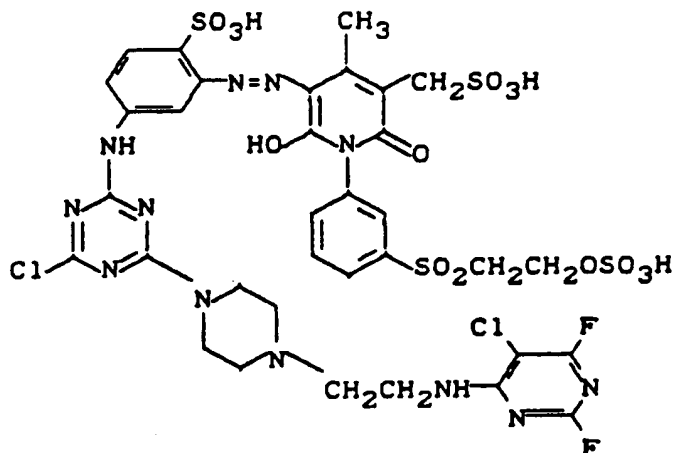
Bsp.	D	R <sup>5</sup>	-NR <sup>1</sup> -A-NR <sup>2</sup>	Z
19		-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H		
20	"	"		

# Beispiel 21

0,1 Mol 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 400 ml Wasser mit Natronlauge neutral gelöst. Nach Zugabe von 0,105 Mol einer 2,4,6-Trichlortriazinanschlämmung in Wasser, Eis und Emulgator läßt man bei 0 bis 5 °C den pH-Wert auf 4 fallen und hält ihn dort mit Sodalösung. Sobald die Kondensation vollständig ist, versetzt man mit 0,1 Mol N-2-Amino-ethyl-piperazin und erhöht den pH-Wert auf 5,5 bis 6,5. Nachdem wiederum die Kondensation vollständig ist, versetzt man bei 0 bis 5 °C mit 0,1 Mol 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin und kondensiert bei pH 6,5, wobei die entstehende Fluorwasserstoffsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Nach Ende der Reaktion wird pH-kontrolliert bei pH 2,8 mit Natriumnitritlösung und HCl

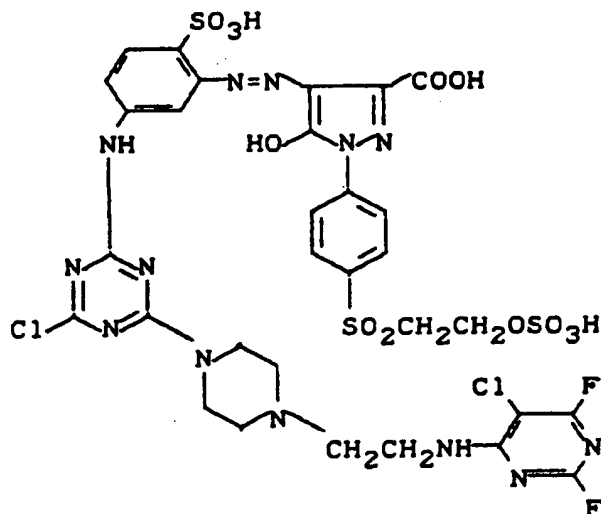
diazotiert. Nach Entfernen des überschüssigen Nitrits mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu einer Lösung von 6-Hydroxy-4-methyl-1-(3'- $\beta$ -Sulfatoethylsulfophenyl)-3-sulfomethyl-pyridon-(2) gegeben und bei pH 5 bis 6 (Soda) gekuppelt. Der Farbstoff wird ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Es resultiert ein in Wasser leicht lösliches gelbes Pulver, das auf Baumwolle stark grünstichig gelbe Färbungen ergibt.

Der Farbstoff entspricht der Formel



#### Beispiel 22

Ersetzt man in Beispiel 21 die Kupplungskomponente durch 1-(4'- $\beta$ -Sulfatoethylsulfophenyl)-pyrazol-5-on-3-carbonsäure und arbeitet ansonsten wie im Beispiel 21 angegeben, erhält man den Farbstoff der Formel



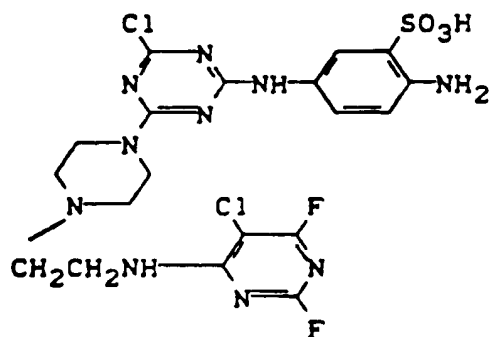
der Baumwolle in grünstichig gelben Tönen färbt.

#### Beispiel 23

Ersetzt man in Beispiel 21 die 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure durch die 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure, erhält man die Diazokomponente der Formel

5

10

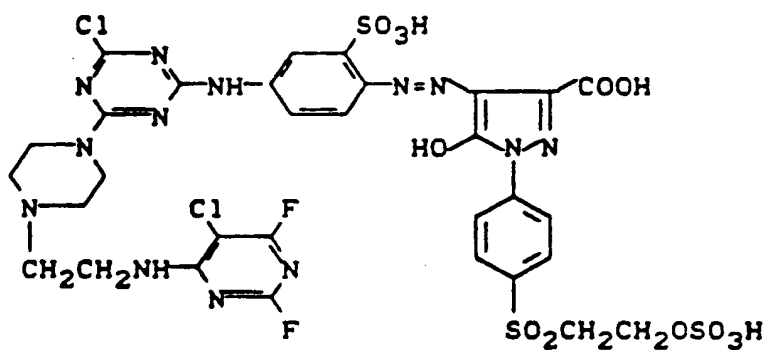


15 Durch Diazotierung und Kupplung mit der in Beispiel 22 genannten Kupplungskomponente erhält man den Farbstoff der Formel

20

25

30



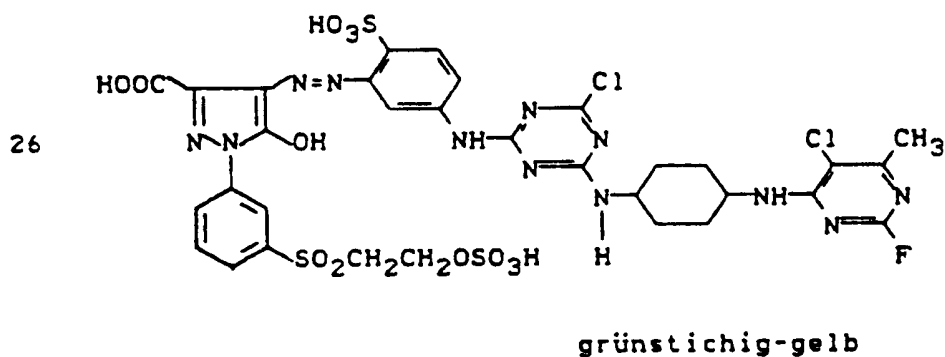
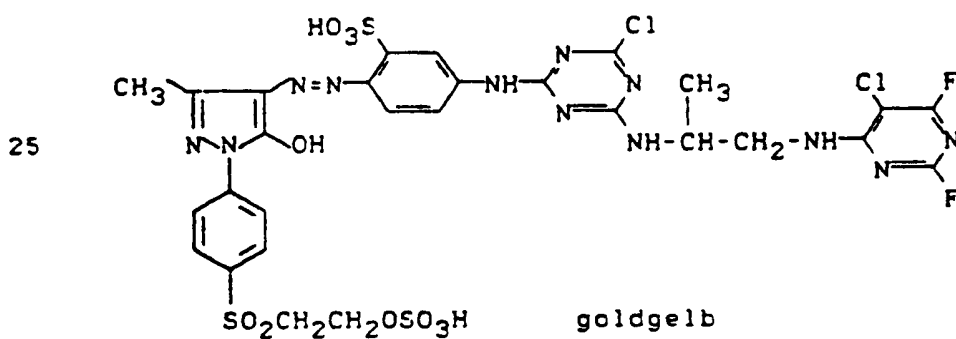
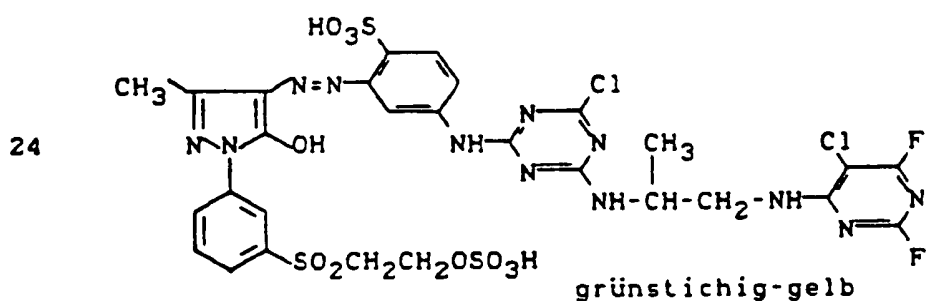
35 Dieser Farbstoff färbt Baumwolle in goldgelben Tönen. Analog zu den beschriebenen Farbstoffen lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle in den angegebenen Farbtönen färben.

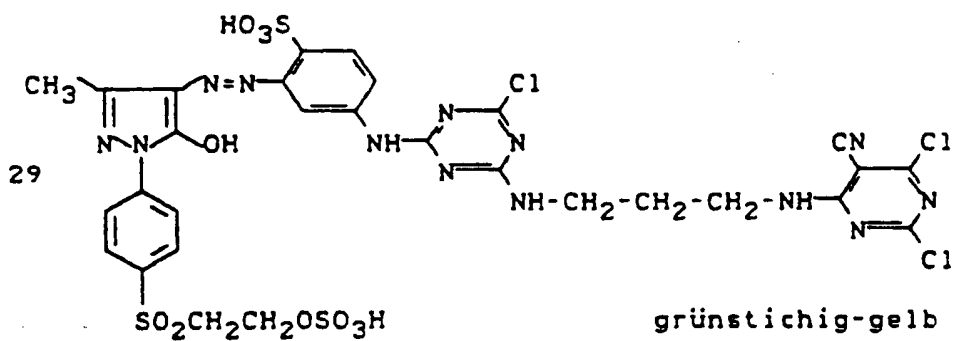
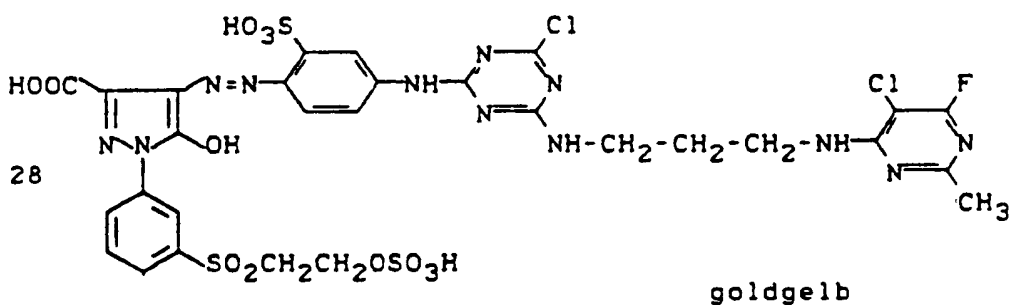
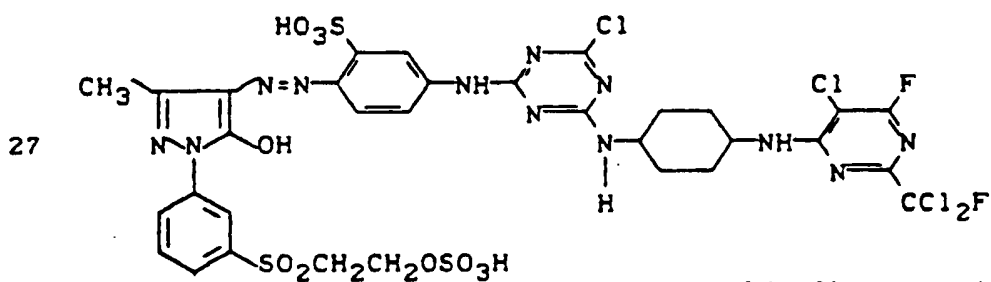
40

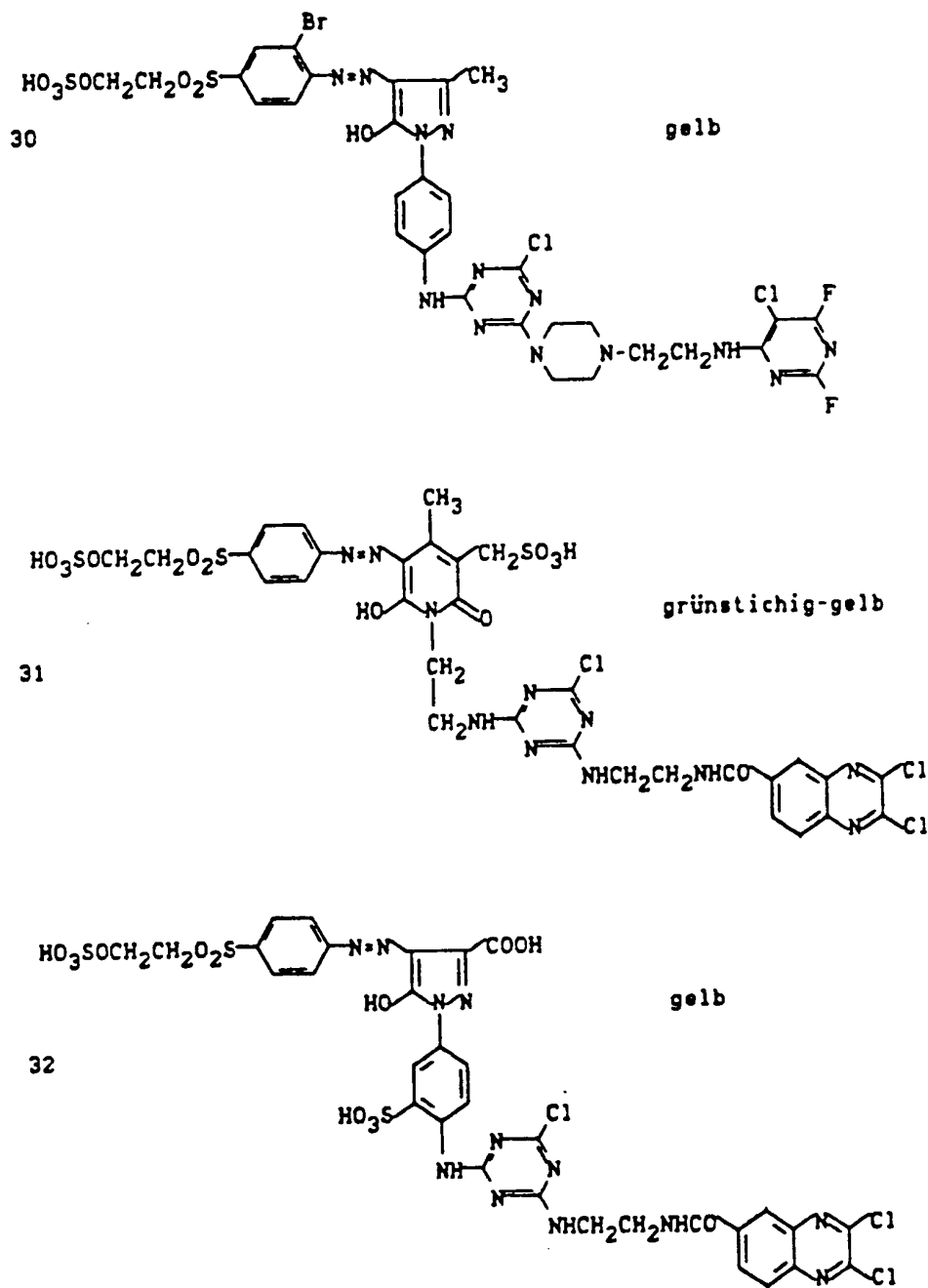
45

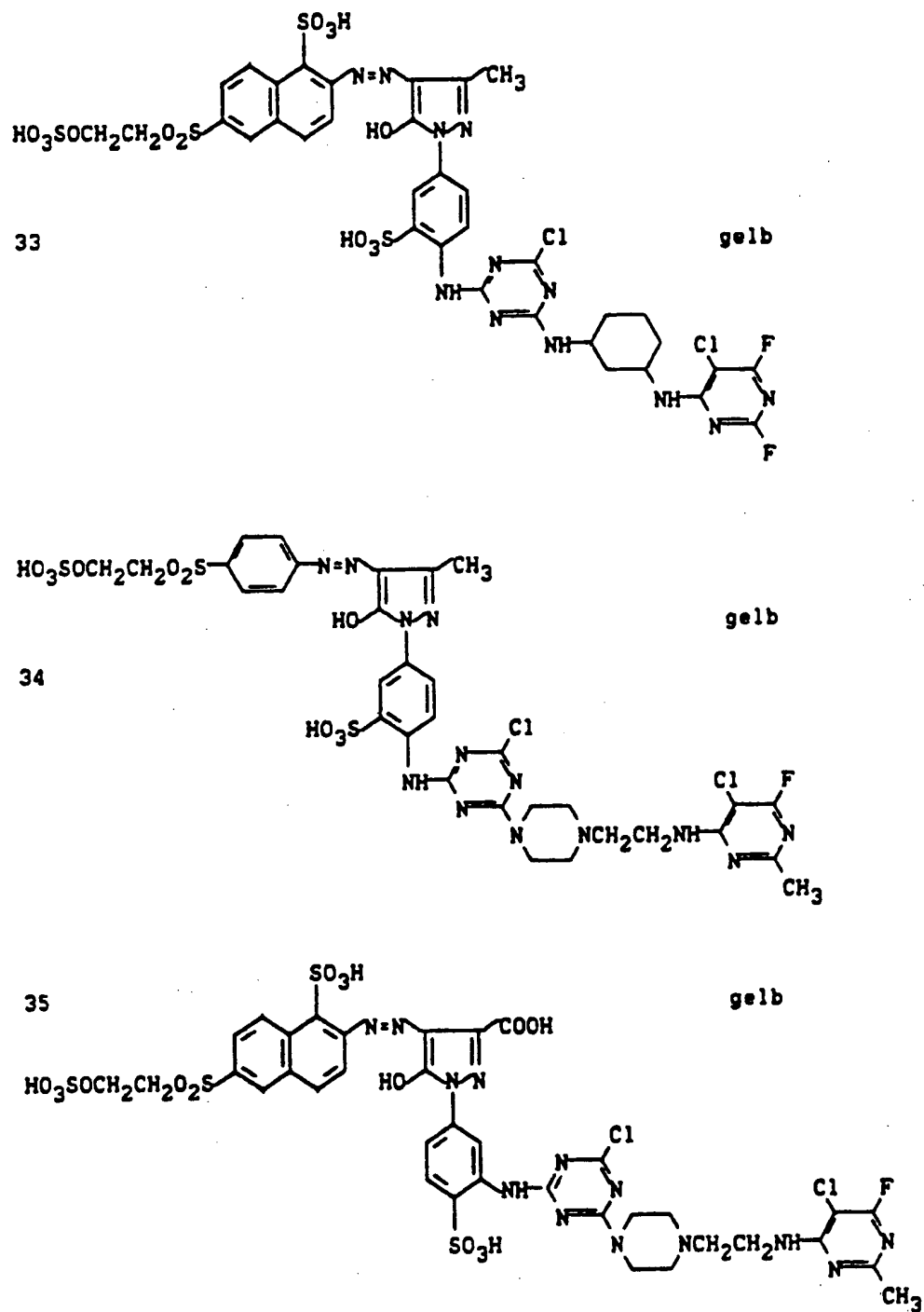
50

55

BeispielFarbstoff / Farbton

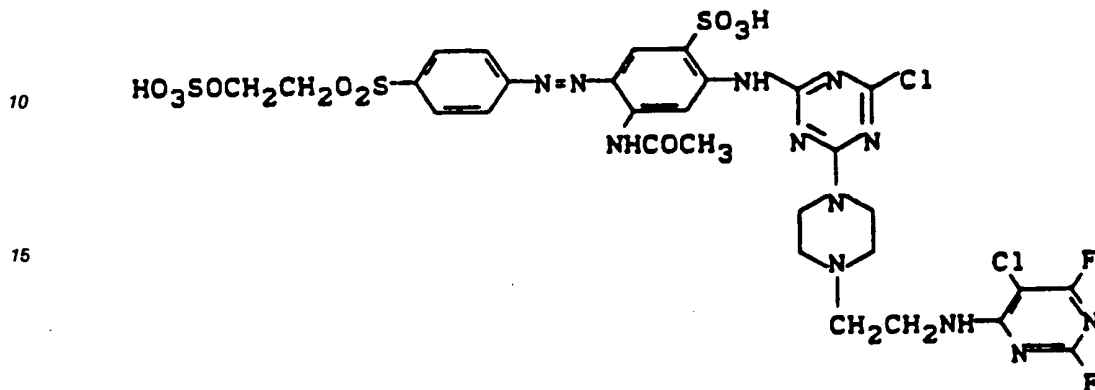
BeispielFarbstoff / Farbton

BeispielFarbstoff / Farblon

BeispielFarbstoff / FarbltonBeispiel 36

Die analog Beispiel 2 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol wird mit 4-Acetylamino-2-amino-benzol-1-sulfonsäure versetzt und der pH mit Natriumacetatlösung auf pH 2 angehoben und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird bei pH 4 und 0 °C mit 2,4,6-Trichlortriazin acyliert, wobei

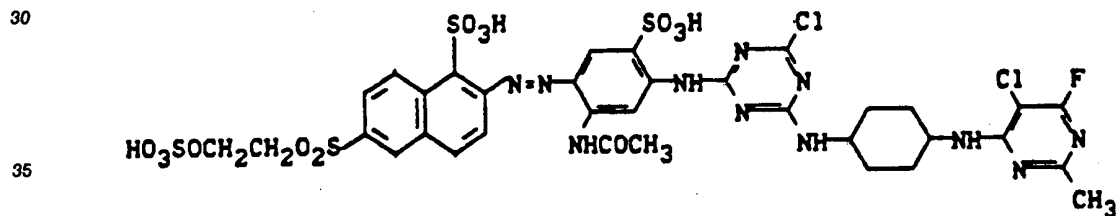
entstehende Salzsäure mit Sodalösung neutralisiert wird. Nach Ende der Kondensation wird mit  $\beta$ -Aminoethylpiperazin bei pH 5,5 und 5°C und anschließend bei pH 6,5 mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin umgesetzt, wobei der pH-Wert jeweils durch Zutropfen von Natriumhydrogencarbonatlösung konstant gehalten wird. Nach beendeter Kondensation wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in gelben Tönen.

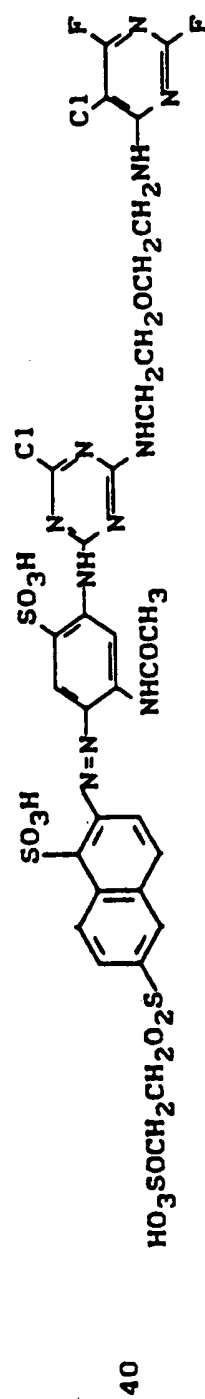
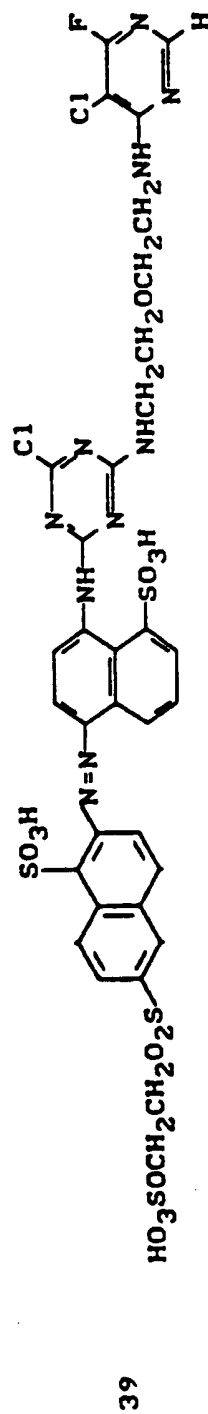
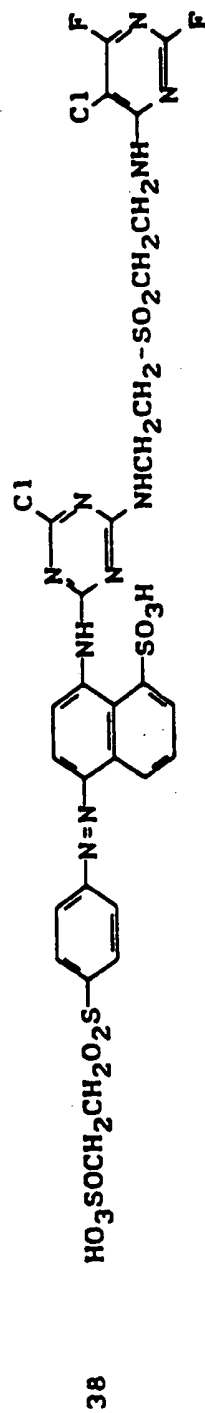
#### 25 Beispiel 37

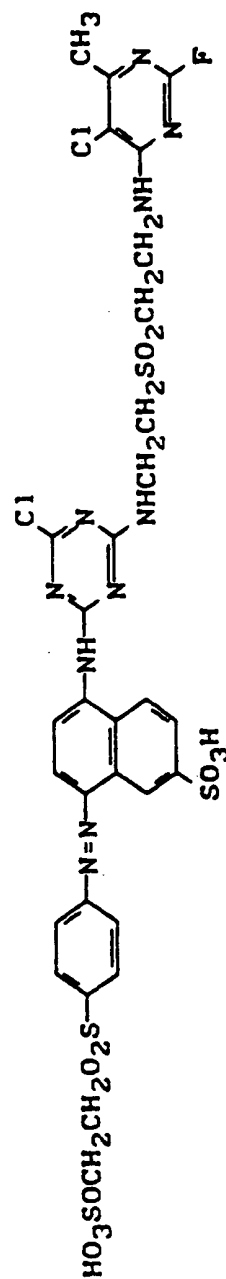
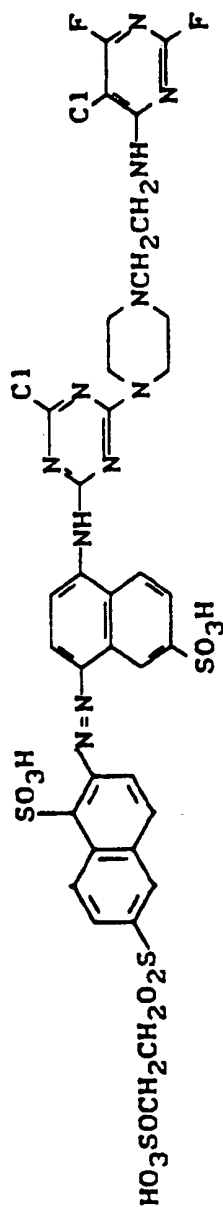
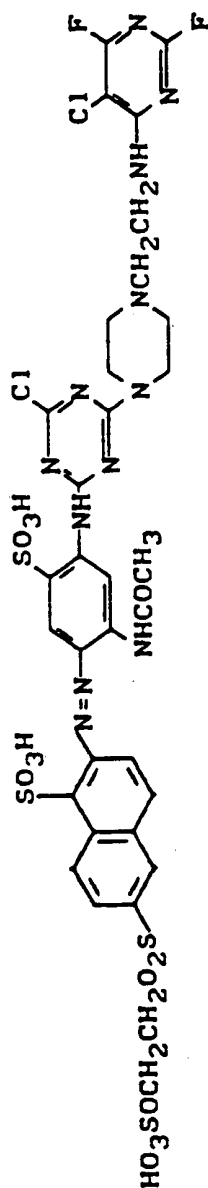
Bei Verwendung der entsprechenden Komponenten läßt sich analog Beispiel 36 der Farbstoff der Formel



herstellen, der Baumwolle in gelben Tönen färbt.

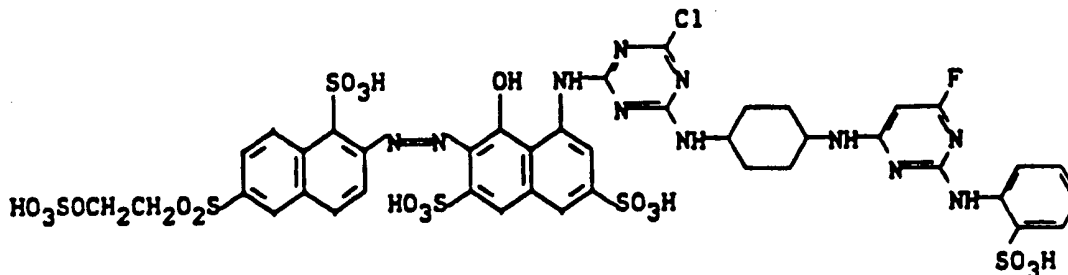
Analog der Beispiele 36 und 37 lassen sich auch die folgenden Farbstoffe herstellen, die Baumwolle in gelben Tönen färben:

Beispiel

BeispielBeispiel 44

0,1 Mol H-Säure werden in 350 ml Wasser alkalisch gelöst, mit Salzsäure auf pH 4 gestellt und mit 0,105 Mol 2,4,6-Trichlortriazin bei 0°C acyliert, wobei der pH mit Natriumcarbonat bei 4 gehalten wird. Nach beendeter Kondensation ist das Umsetzungsprodukt in Lösung und wird geklärt. Danach wird bei pH 7,5 und 30°C mit 1,4-Cyclohexylendiamin kondensiert. Zu diesem Produkt gibt man das Kondensationsprodukt aus 2-Aminobenzol-sulfonsäure mit 2,4,6-Trifluortriazin und kondensiert erneut bei pH 7,5 und 10°C. Bei beiden Kondensationen wird der pH-Wert mit Sodalösung gehalten. Nun werden 0,095 Mol 2-Amino-6-

sulfatoethylsulfonyl-naphthalin-1-sulfonsäure in 300 ml Wasser gelöst und mit Natriumnitritlösung salzsauer diazotiert. Nach dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Amidosulfonsäure wird die Diazotierung zu der Kupplungskomponente gegeben und mit Sodalösung pH 6,5 bis 7 eingestellt und gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Der so erhaltene Farbstoff der Formel

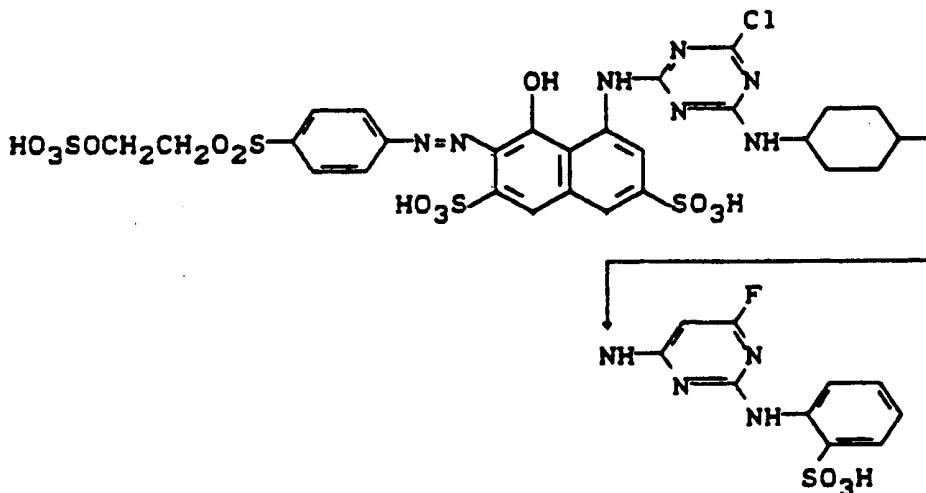


färbt Baumwolle in blautichig roten Tönen.

#### Beispiel 45

0,095 Mol 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonylbenzol werden in Wasser angeschlagen und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Man läßt 30 Minuten nachrühren und entfernt dann überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure. Die Diazotierung wird zu der in Beispiel 44 hergestellten Kupplungskomponente gegeben und mit Natriumcarbonatlösung pH 6 bis 7 eingestellt. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen.

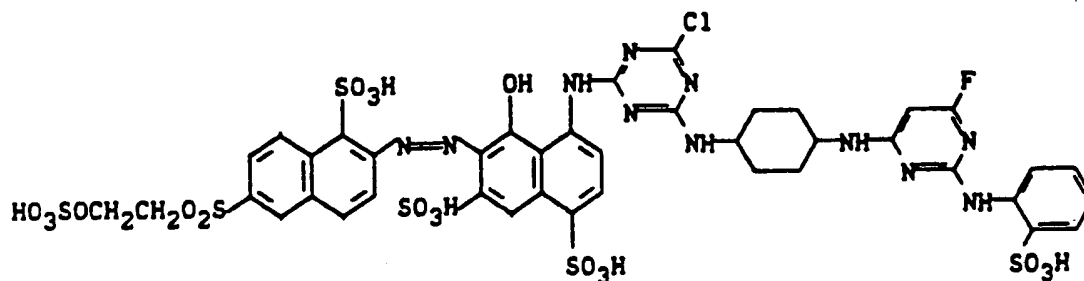
Der Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in klaren roten Tönen.

#### Beispiel 46

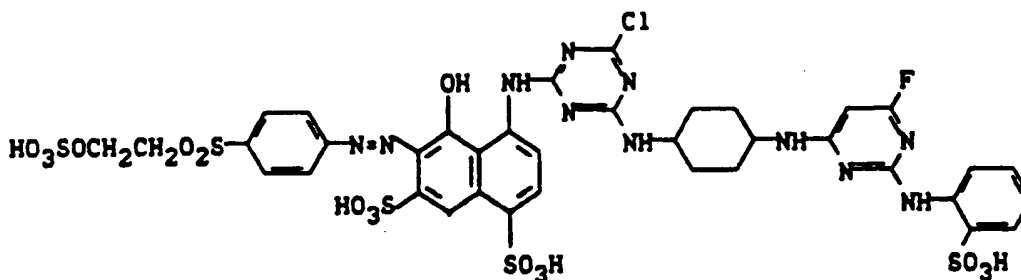
Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 44 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure, erhält man den Farbstoff der Formel



mit dem Baumwolle in klaren roten Tönen bedruckt wird.

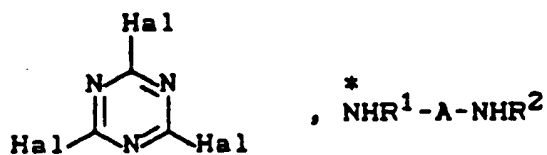
#### 15 Beispiel 47

Arbeitet man entsprechend dem Beispiel 45 und ersetzt die H-Säure durch die K-Säure, erhält man den Farbstoff der Formel

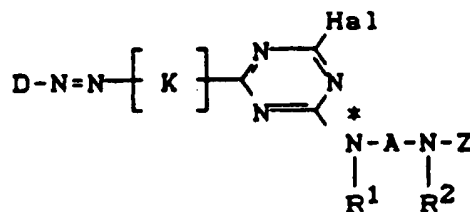


mit dem Baumwolle in klaren gelbstichig roten Tönen zu färben bzw. zu bedrucken ist.

Analog den in den voranstehenden Beispielen beschriebenen Verfahren lassen sich bei Verwendung der entsprechenden Ausgangsverbindungen D-NH<sub>2</sub>, K-H<sub>2</sub>,



und Z-F die Farbstoffe der Formel



der Beispiele 48 bis 100 erhalten.

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-     R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
48			Cl			blauschlich rot
49	"	"	Cl		"	"
50	"	"	Cl		"	"
51	"	"	Cl		"	"
52	"	"	Cl	"		"
53	"	"	Cl		"	"

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	$\begin{matrix} * \\   \\ -N-A-N- \\   \quad   \\ R^1 \quad R^2 \end{matrix}$	-Z	Farbton
54			F			bläulich rot
54 a	"	"	Cl	"	"	"
55	"	"	Cl	"		"
56	"		Cl	"	"	rot
57	"	"	Cl	"		"

5

10

15

20

25

30

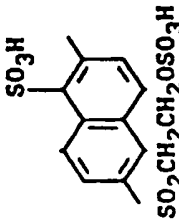
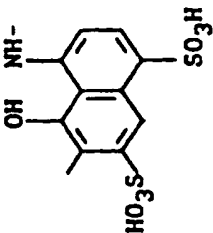

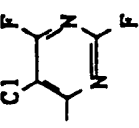


35

40

45

50

55

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup>   R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
58			F			rot
58 a	"	"	Cl	"	"	"
59	"	"	Cl		"	"
60	"	"	Cl		"	"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
61			Cl			gelblich rot
62	"	"	Cl	* 	"	"
63	"	"	Cl	"		"
64	"	"	Cl			"
65	"	"	Cl		"	"

5

10

15

20

25

30

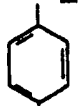
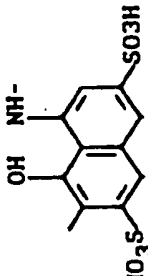

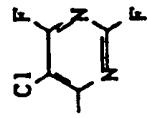

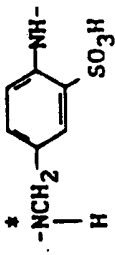
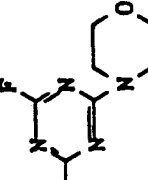
35

40

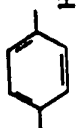
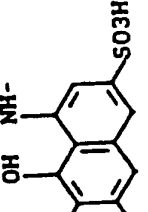

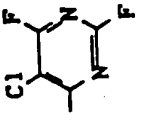
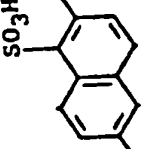
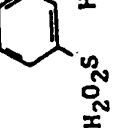
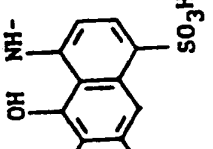

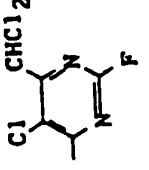
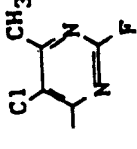
45

50

55


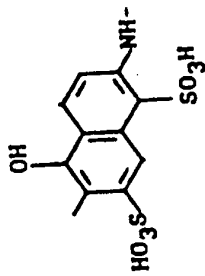

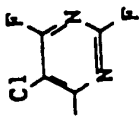

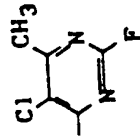
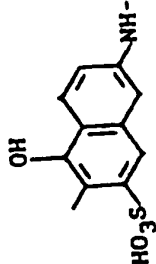

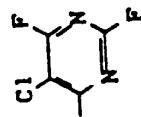
Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
67			Cl			gelblich rot
67	"	"	F	"	"	"
68	"	"	Cl	"	"	"
69	"	"	Cl		"	"
70	"	"	Cl			"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
71						gelblich rol
72	"			"	"	"
73		"		"	"	"
74		"		"	"	"
75		"		"	"	"

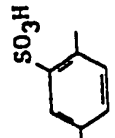
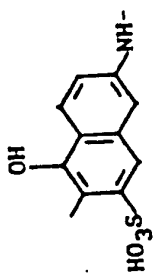
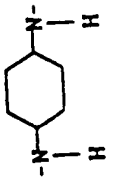
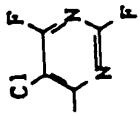

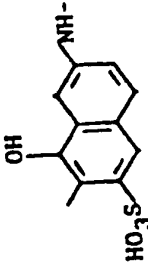



Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup>   R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
76			Cl			gelblichig rot
77		"	Cl	"	"	blauschlichig rot
78			Cl			gelblichig rot
79	"	"	Cl	"		"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
80			Cl			scharlach
81	"	"	Cl	"		"
82	"	"	Cl	"		"
83	"	"	Cl		"	"
84	"	"	Cl	"		"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
85			Cl			scharlach
86	"	"	Cl		"	"
87	"		Cl	"	"	"
89	"	"	F	"	"	"
90	"	"	Cl		"	"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
91	$\text{HO}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$ - 		Cl		 orange	
92	"	"	Cl			"
93	"		Cl	"	"	"
94	"	"	Cl			"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
95			Cl			orange
96	"	"	Cl	"		"
97	"		Cl	"		"
98	"	"	Cl		"	"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farbton
99			Cl			orange
100	"	"	Cl		"	"
101	"		Cl	"	"	scharlach
102		"	Cl		"	"
103	"	"	Cl		"	"

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	$\begin{matrix} \uparrow \\ -N-A-N- \\   \quad   \\ R^1 \quad R^2 \end{matrix}$	-Z	Farblon
104			Cl			scharlach
105			Cl			"
106			Cl			"
107			Cl			"
108			Cl			"

5

10

15

20

25

30


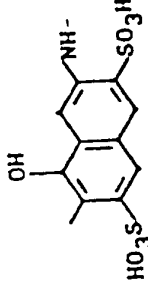

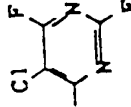

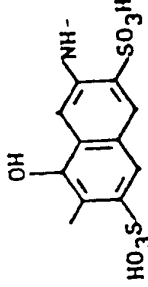

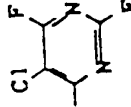
35

40

45

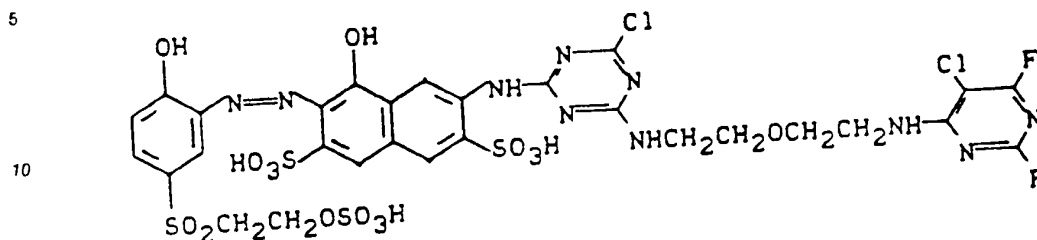
50

55

Bei- spiel	D-	-K-	Hal	* -N-A-N-   R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	-Z	Farblon
109			Cl			scharlach
110			Cl			"

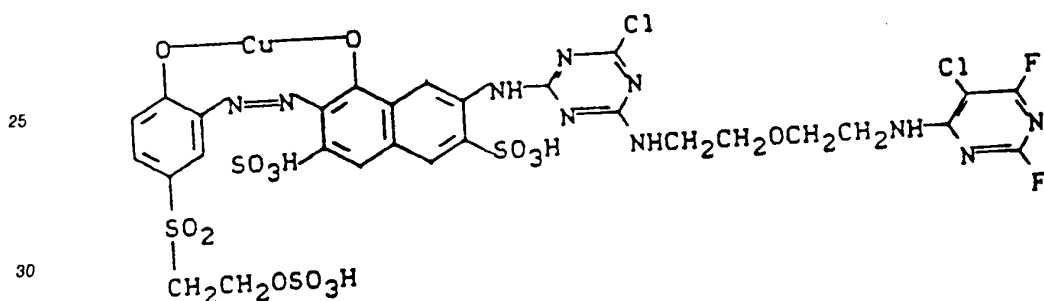
Beispiel 111

0,1 Mol des Azofarbstoffes der Formel



15 werden in 1 l Wasser neutral gelöst. Man streut bei Raumtemperatur 28 g Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O) ein und hält durch gleichzeitiges Eintropfen von Sodalösung den pH zwischen 5,5 und 6,5. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

20 Man erhält ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren rubin färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel



35 Der in diesem Beispiel verwendete Azofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonphenol diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,4,6-Trichlortriazin, Kondensation mit dem Diaminoether und Acylierung mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin erhält.

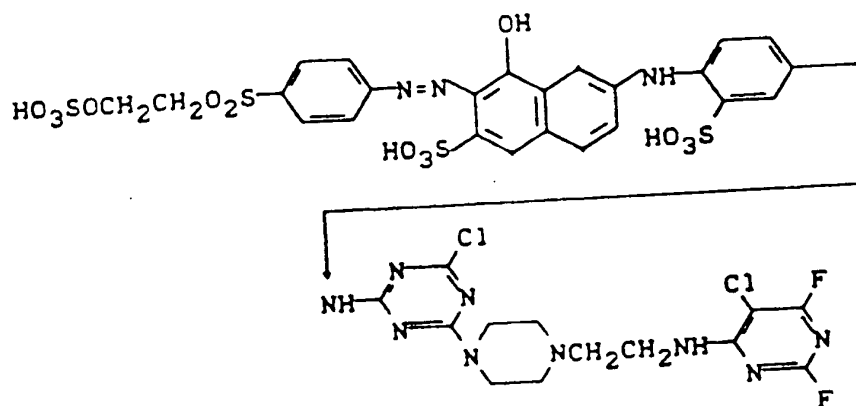
Beispiel 112

40 In die analog Beispiel 2 hergestellte Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonphenol wird das bei pH 4 und 40 °C hergestellte Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxy-3-sulfo-7-(2'-sulfo-4'-aminophenylamino)-naphthalin, 2,4,6-Trichlortriazin, β-Aminoethylpiperazin und 5-Chlor-2,4,6-Trifluorpyrimidin gegeben. Durch Einstellen eines pH-Wertes von 6 bis 7 mit Sodalösung wird der Farbstoff der Formel

45

50

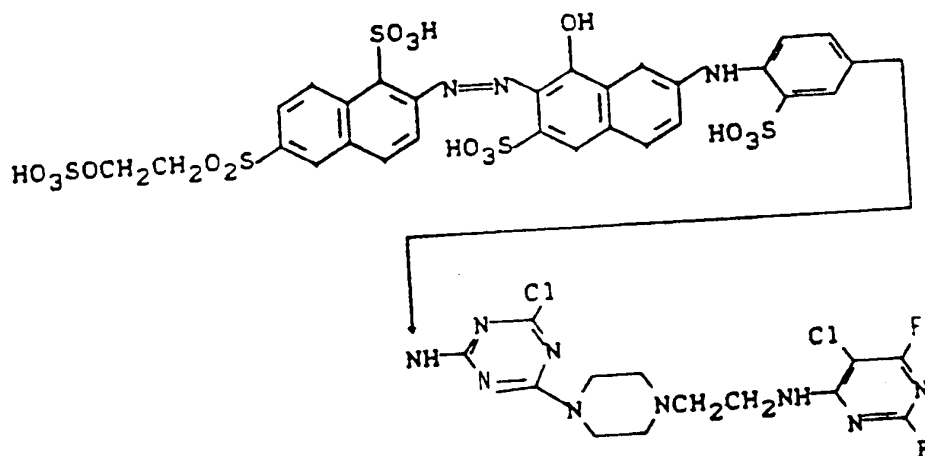
55



hergestellt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen.  
Man erhält ein dunkelbraunes, leicht in Wasser lösliches Pulver, das Baumwolle braun färbt.

#### Beispiel 113

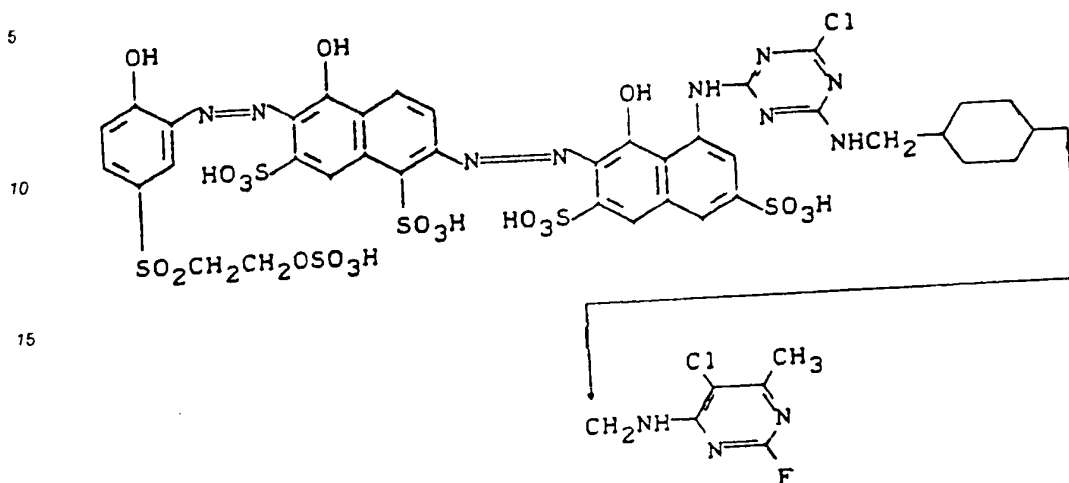
Ersetzt man im Beispiel 112 die dort angegebene Diazotierung durch die im Beispiel 1 beschriebene Diazotierung, erhält man nach der gleichen Verfahrensweise den Farbstoff der Formel



der Baumwolle ebenfalls in braunen Tönen färbt.

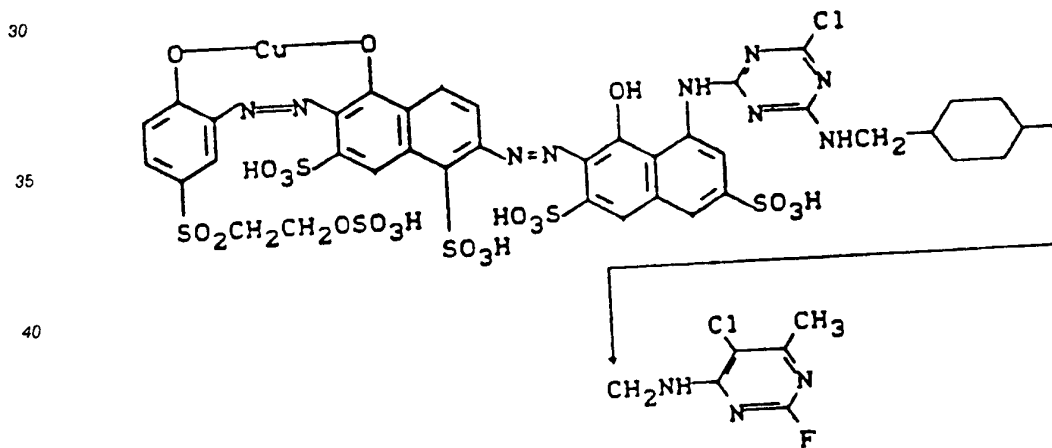
## Beispiel 114

0,1 Mol des Diazofarbstoffes der Formel



25 werden in 1 l Wasser neutral gelöst, bei Raumtemperatur mit 28 g Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und durch Eintropfen von Sodalösung bei pH 5,5 bis 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, getrocknet und gemahlen.

Man erhält ein dunkelbraunes Pulver, das sich leicht in Wasser löst und Baumwolle nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbeverfahren in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel



50 Der in diesem Beispiel verwendete Disazofarbstoff wird erhalten, indem man 2-Amino-4-sulfatoethylsulfonphenol diazotiert, bei pH 5,5 bis 6,5 auf 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure kuppelt, den resultierenden Aminoazofarbstoff diazotiert und bei pH 5,5 bis 6,5 auf das Kondensationsprodukt kuppelt, das man durch Acylierung von 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 2,4,6-Trichlortriazin, Kondensation mit dem entsprechenden Diamin und Umsetzung mit 5-Chlor-2,4-difluor-6-methylpyrimidin erhält.

55

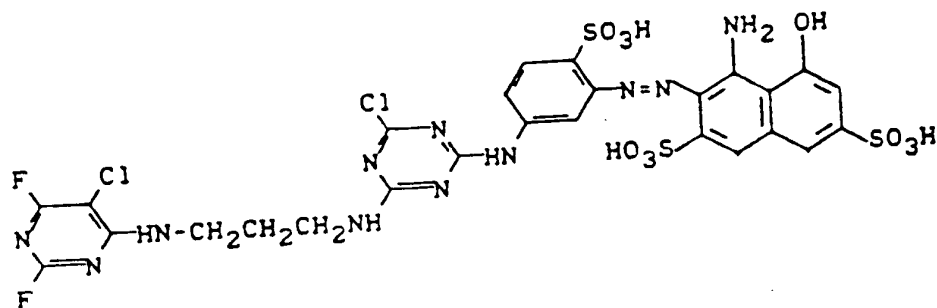
Beispiel 115

0,1 Mol des Azofarbstoffes der Formel

5

10

15



werden in Wasser bei 10°C und pH 7,5 angerührt. Dazu fügt man die wässrig-salzsaure Diazotierung einer äquivalenten Menge an 2-Amino-6-(2-sulfatoethyl)sulfonyl-1-naphthalinsulfonsäure und hält gleichzeitig durch Zudosieren vom Kaliumhydrogencarbonatlösung den pH konstant zwischen 6,5 und 7,5. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

25

30

35

40

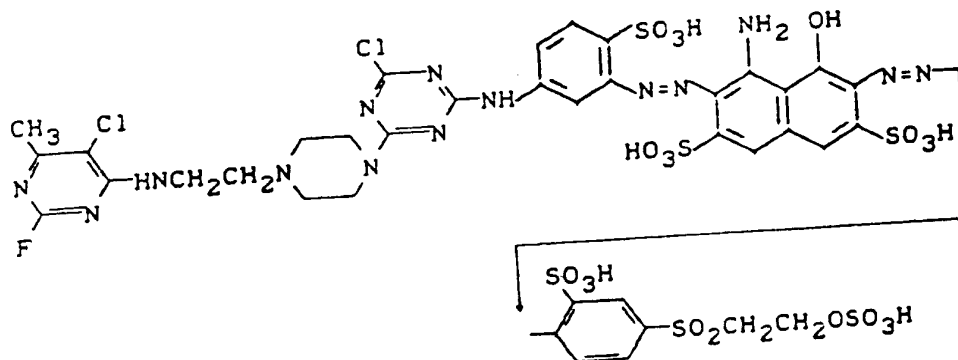
Beispiel 116

Durch Variation der Diazokomponenten erhält man in analoger Arbeitsweise Beispiel 116:

45

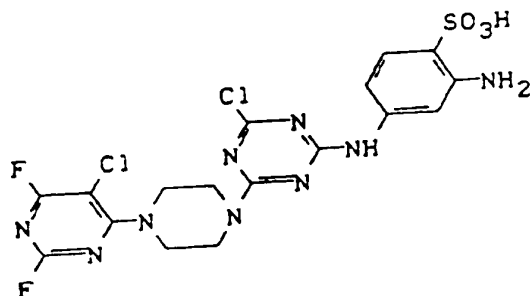
50

55

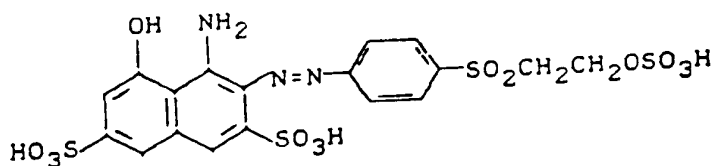


Beispiel 117

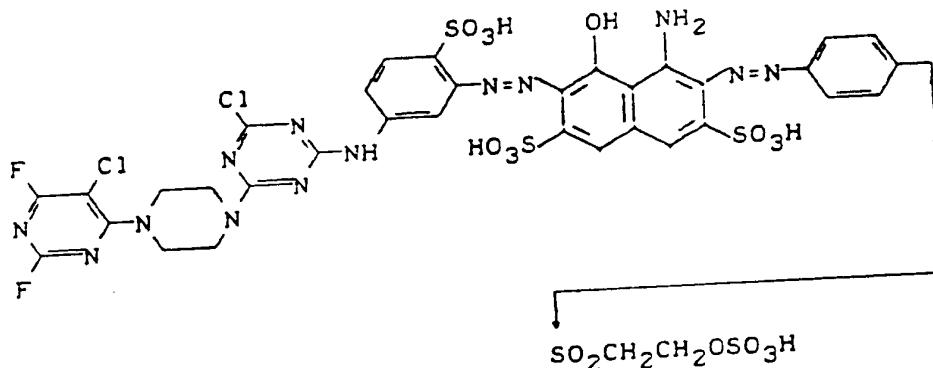
0,1 Mol 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in Wasser bei pH 4 und 0°C mit 2,4,6-Trichlortriazin  
acyliert. Durch Umsetzung mit Piperazin und erneuter Kondensation mit 5-Chlor-2,4,6-trifluorpyrimidin erhält  
5 man die Diazokomponente der Formel



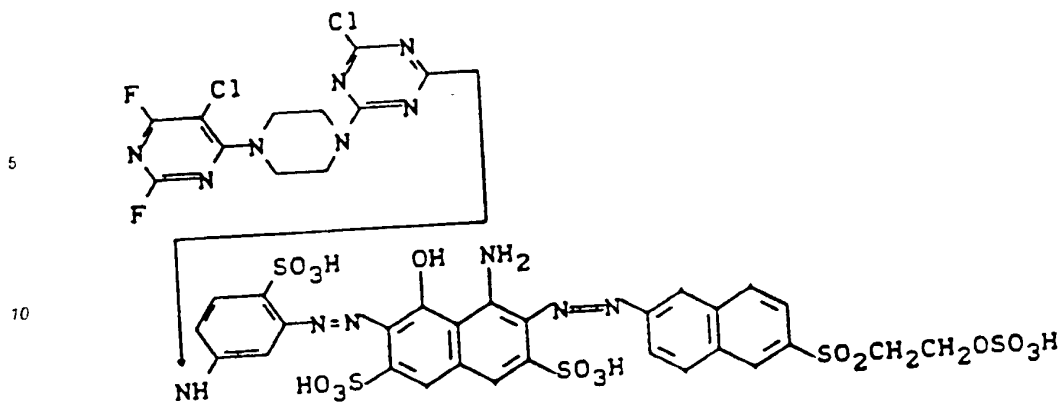
Die bei den Kondensationen entstehende Salzsäure bzw. Flußsäure wird mit Sodalösung neutralisiert.  
20 Die wäßrig-salzsäure Diazotierung dieses Kondensationsproduktes wird zu dem Azofarbstoff der Formel



gegeben und der pH-Wert durch Eintropfen von Sodalösung bei 6,5 gehalten. Nach beendeter Kupplung  
30 wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes Pulver, das  
Baumwolle in marineblauen Tönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel

Beispiel 118

0,1 Mol wäßrig-salzsauer diazotiertes 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonylnaphthalin wird mit der äquivalenten  
50 Menge neutral gelöster 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure tropfenweise versetzt. Nachdem die  
saure Kupplung beendet ist, gibt man die Diazotierung aus Beispiel 117 hinzu und stellt mit Sodalösung pH  
6,5 ein. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff ausgesalzen isoliert, getrocknet und gemahlen. Man  
erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in marineblauen bis schwarzen Tönen färbt. Der Farbstoff  
55 entspricht der Formel



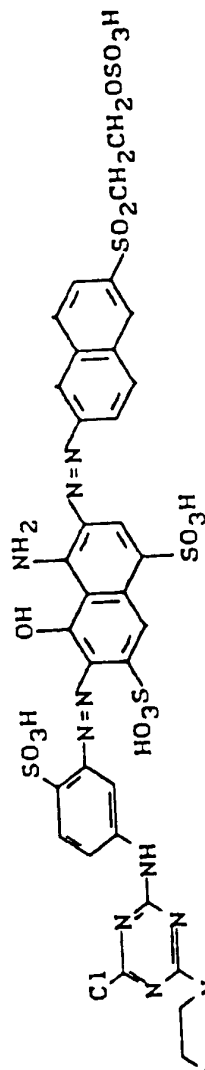
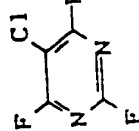
Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

Farblon

Farbstoff

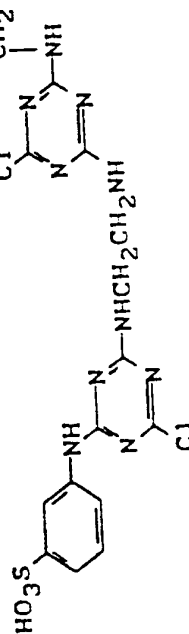
Beispiel

119

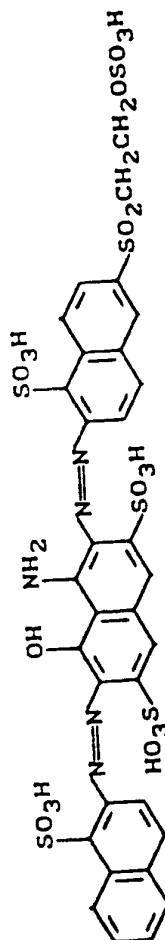


marineblau

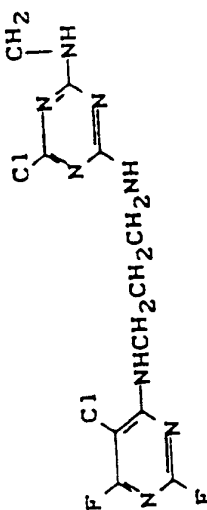
120



marineblau

FarbltonFarbstoffBeispiel

121



122

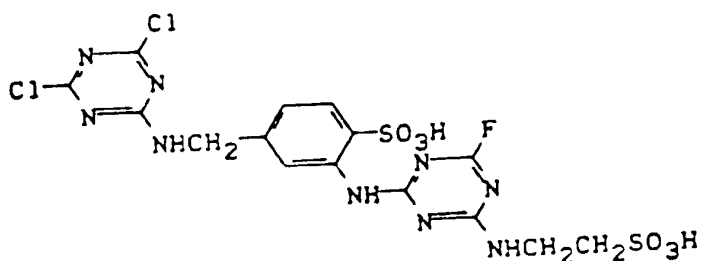
marineblau

marineblau

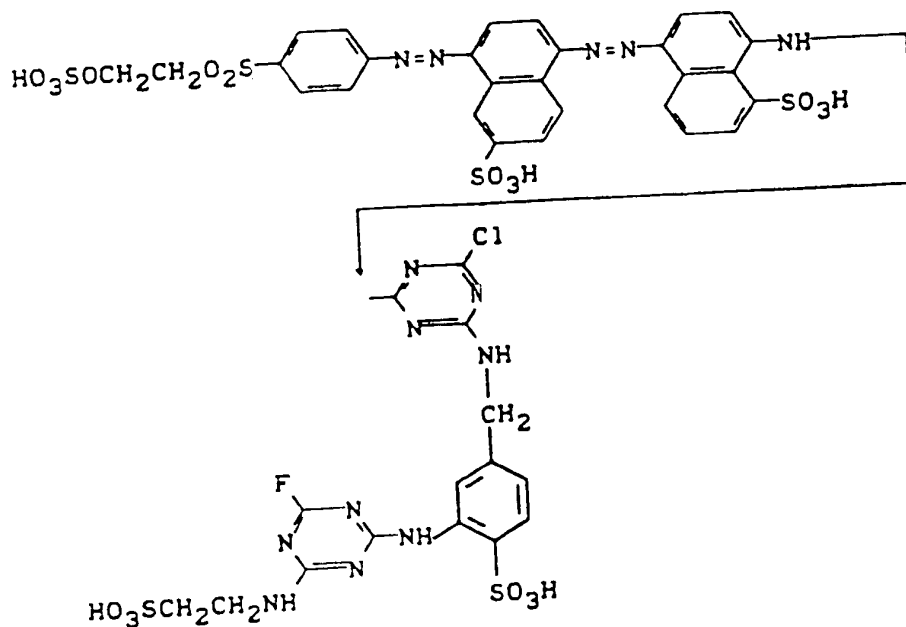
55 Beispiel 123

Zu der analog Beispiel 2 hergestellten Diazotierung von 1-Amino-4-sulfatoethylsulfonfylbenzol wird die äquivalente Menge an 5-Amino-2-naphthalinsulfonsäure gegeben und der pH-Wert durch Zugabe von

Natriumacetatlösung auf 4,5 gestellt. Nach 2 Stunden Rühren bei 10 bis 15°C ist keine Diazotierung mehr nachweisbar. Es wird auf 0 bis 5°C abgekühlt und salzsauer mit Natriumnitritlösung diazotiert. Nach 1 Stunde wird überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört. In die Diazotierung wird 8-Amino-1-naphthalinsulfonsäure eingetragen, der pH-Wert auf 4 bis 5 mit Sodalösung angehoben und 2 Stunden nachgerührt. Nach beendeter Kupplung wird mit dem Kondensationsprodukt der Formel



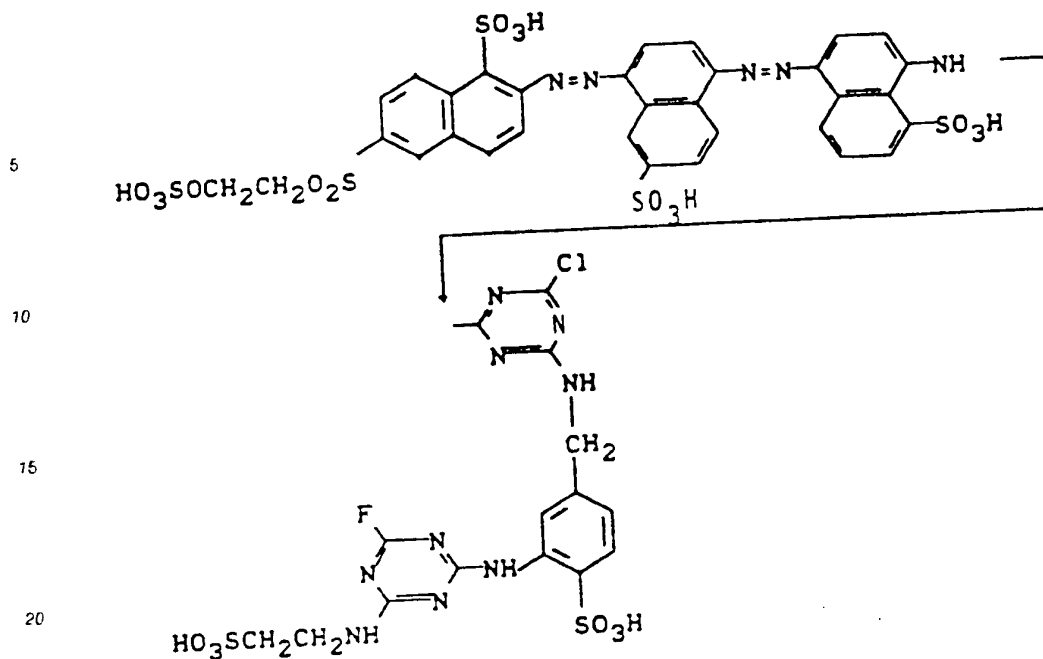
acyliert. Der Farbstoff wird ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein dunkelbraunes Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel



enthält und Baumwolle in braunen Tönen färbt.

#### Beispiel 124

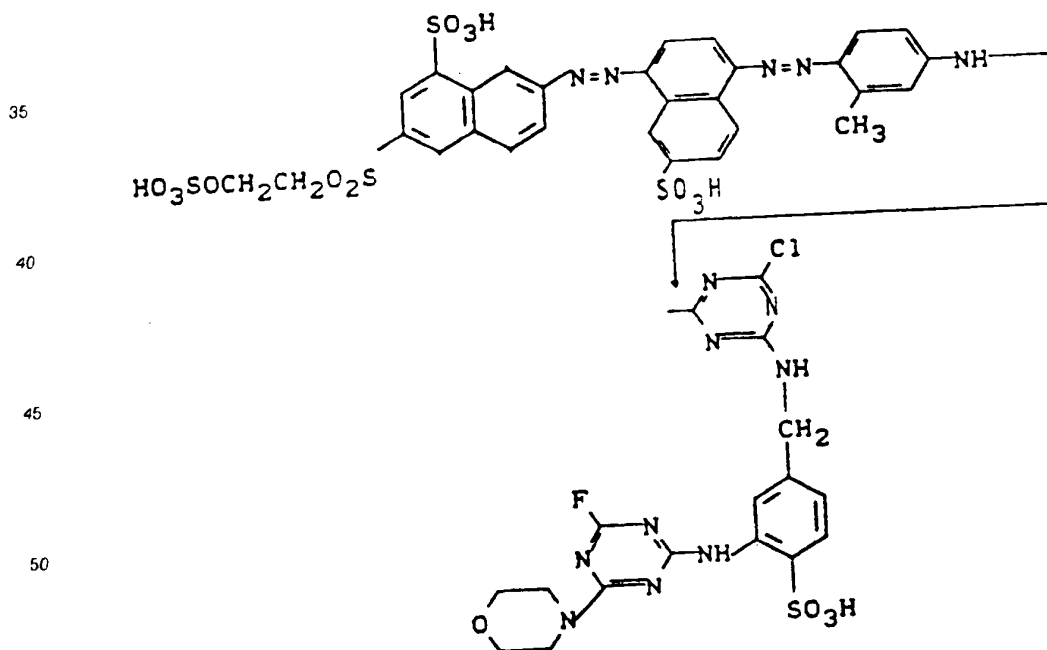
Nach der Arbeitsweise des Beispiels 123 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 2-Amino-6-sulfatoethylsulfonylnaphthalin-1-sulfonsäure den Farbstoff der Formel



der Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsmethoden in braunen Tönen färbt.

#### Beispiel 125

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 123 erhält man unter Verwendung der Diazotierung von 7-Amino-3-sulfatoethylsulfonfyl-naphthalin-1-sulfonsäure, m-Toluidin als 2. Kupplungskomponente und Morpholin als Schutzamin, den Farbstoff der Formel



der Baumwolle in braunen Tönen färbt.

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

5

10

15

20

25

30

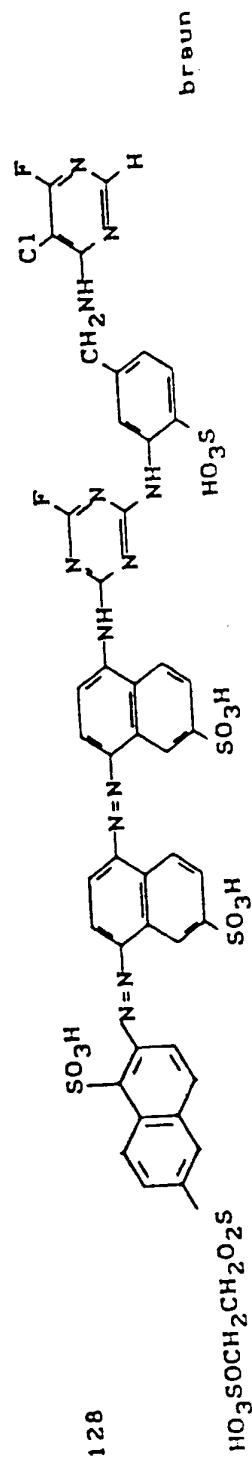
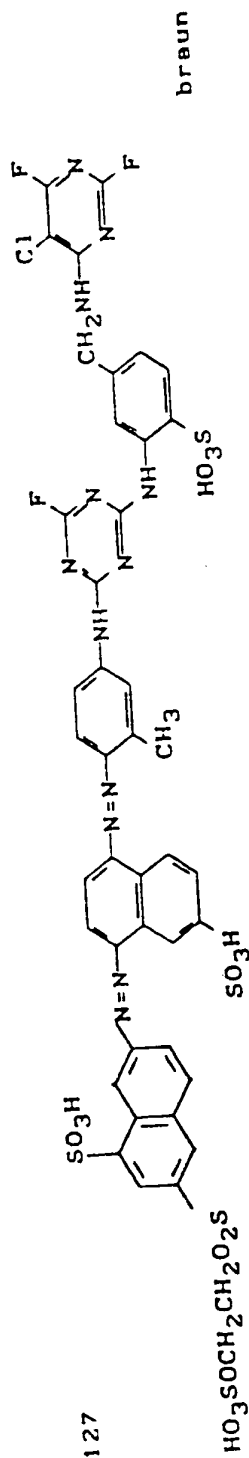
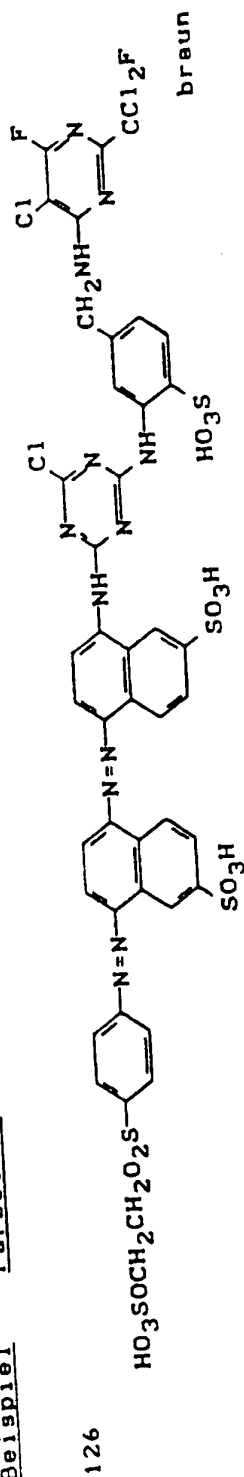
35

40

45

50

55

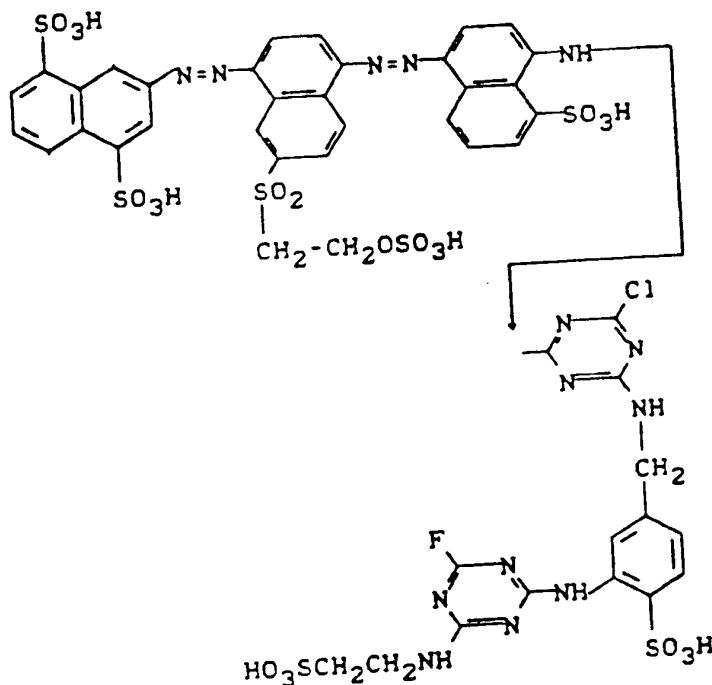
FarbtonBeispiel      Farbstoff

## Beispiel 129

30,3 Teile 2-Naphthylamin-4,6-disulfonsäure werden in 400 Volumenteilen Eiswasser suspendiert. Es werden 25 Gewichtsteile conc. Salzsäure zugefügt und mit 20 Volumenteilen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Es wird noch 1 Stunde bei 0 bis 5 °C nachgerührt und dann überschüssige salpetrige Säure mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Dann werden 33,1 Teile 1-Naphthylamin-6-β-sulfatoethylsulfon zugegeben und durch Natriumacetat wird der pH-Wert langsam auf 4,5 erhöht. Bei diesem pH-Wert wird noch 2 Stunden bei 10 bis 15 °C nachgerührt, bis keine freie Diazoniumverbindung mehr nachweisbar ist. Dann wird wieder auf 0 bis 5 °C abgekühlt, 35 Teile einer conc. Salzsäure und anschließend 22 Volumenteile einer 5n-Natriumnitritlösung zugefügt. Es wird 1 Stunde bei 0 bis 5 °C nachgerührt und dann wenig Amidosulfonsäure zugegeben.

In die Lösung werden dann 22,5 Teile 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure eingetragen und mit etwa 15 Teilen Soda wird ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und gehalten, wobei 2 Stunden nachgerührt wird. Die Farbstofflösung wird dann auf pH 5,5 bis 6,0 gestellt und auf 20 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur und bei diesem pH-Wert gibt man die äquivalente Menge des Kondensationsproduktes aus Beispiel 123 hinzu, hält den pH-Wert mit Sodalösung und läßt dann 1 Stunde nachrühren. Der Farbstoff wird mit Kalium- und Natriumchlorid aus der Lösung isoliert.

Nach dem Trocknen bei 40 bis 50 °C und Mahlen erhält man ein schwarzes Farbstoffpulver der Formel

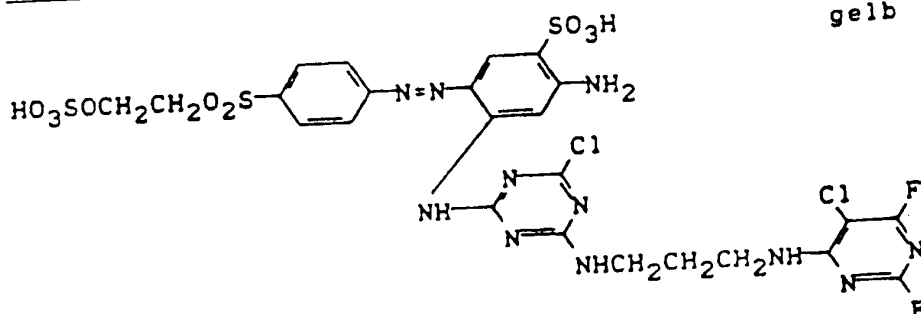


Diese Verbindung besitzt sehr gute Farbstoffeigenschaften und färbt Baumwolle und Wolle nach den üblichen Färb- und Druckmethoden für Reaktivfarbstoffe in braunen Tönen mit sehr guten Naßechtheitseigenschaften.

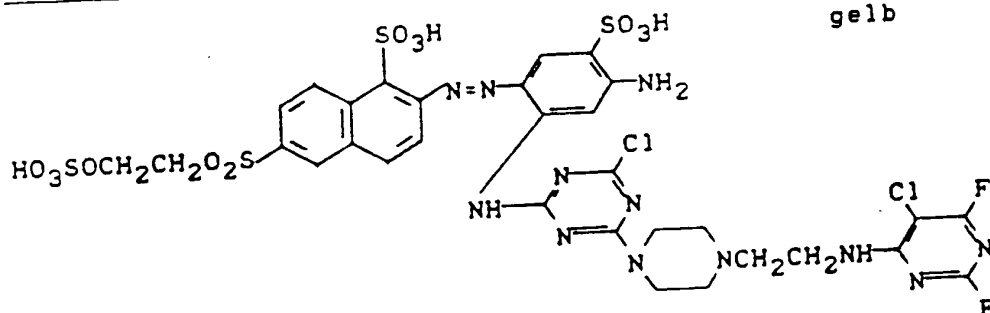
Durch Verwendung der in den Beispielen 115 und 119 eingesetzten Diazokomponenten als Kupplungskomponenten lassen sich die folgenden Farbstoffe herstellen:

FarbtonBeispiel 129

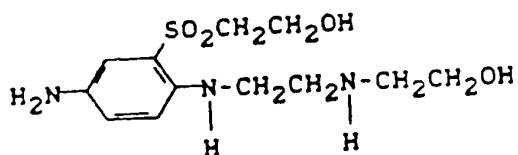
gelb

Beispiel 130

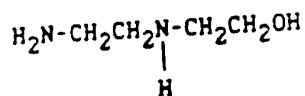
gelb

Beispiel 131

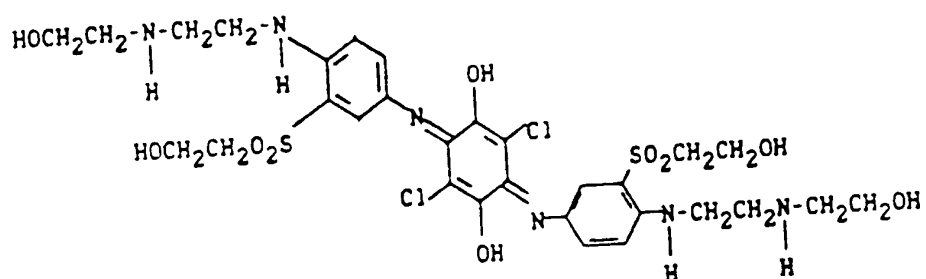
0,2 Mol der Verbindung



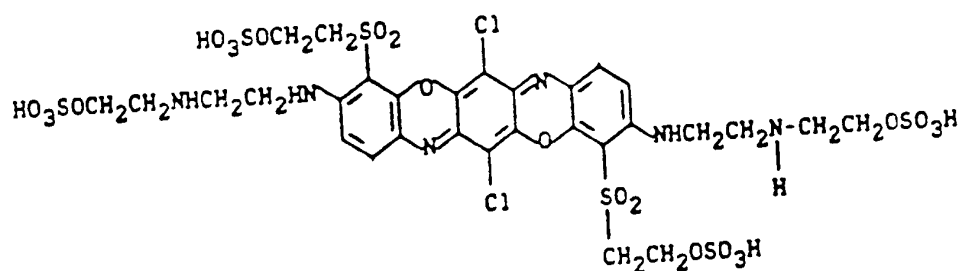
dargestellt durch Umsetzung von 1-Chlor-2-( $\beta$ -Hydroxyethylsulfonyl)-4-nitrobenzol mit dem Eisessigadukt des Diamins der Formel



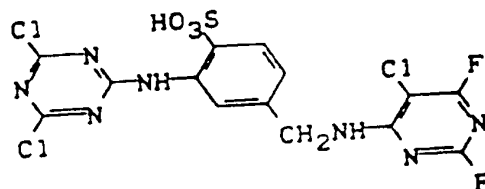
in Isopropanol und anschließender katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel und Wasserstoff, werden bei  $80^\circ\text{C}$  mit 0,1 Mol Chloranil in Isopropanol und Gegenwart von Natriumacetat kondensiert. Das dunkelbraune, ausgefallene Produkt der Formel



15 wird abgesaugt, getrocknet und in 250 ml 20%iges Oleum eingetragen. Zu diesem Ansatz fügt man Kaliumperoxodisulfat hinzu und erwärmt stufenweise bis auf 40 bis 50°C. Anschließend wird auf Eis ausgetragen, die blaue Farbbase der Struktur

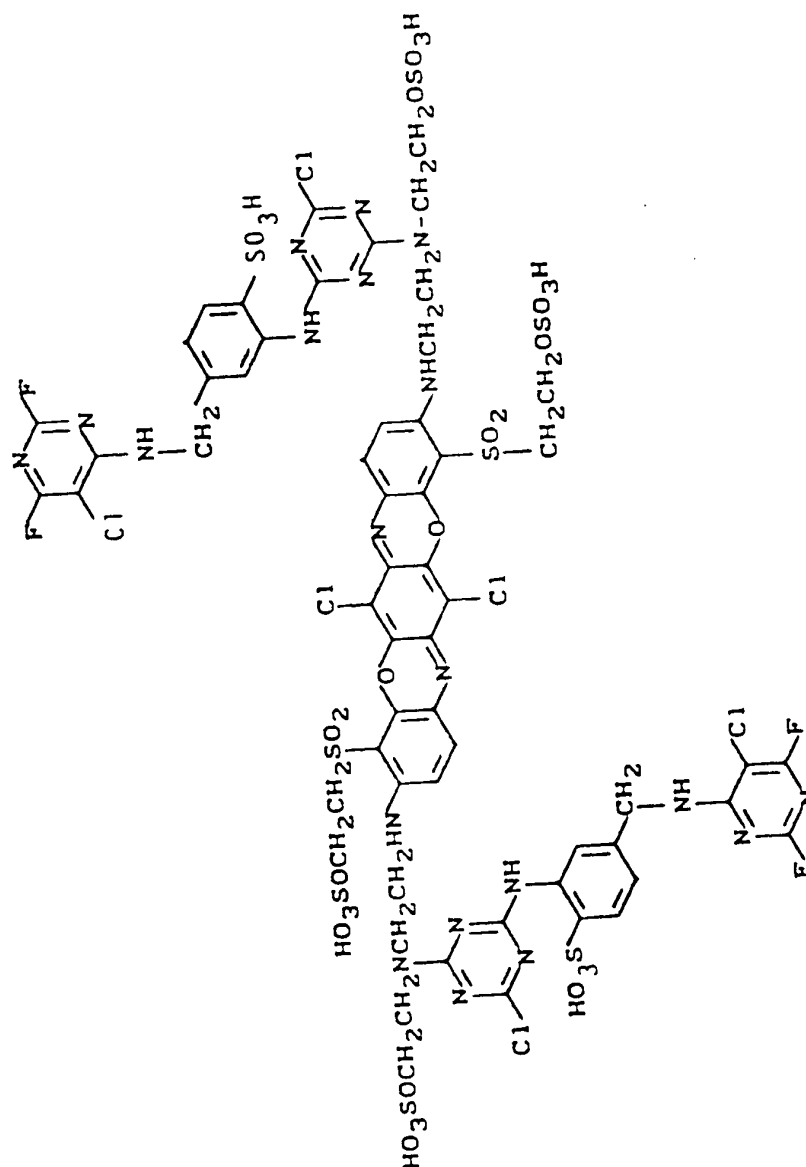


30 isoliert, in Wasser angeschlagen und mit 0,2 Mol des Kondensationsproduktes der Formel



40 bei 20°C und pH 6,5 bis 7,5 kondensiert.

Der Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein dunkles Farbstoffpulver, das den Farbstoff der Formel



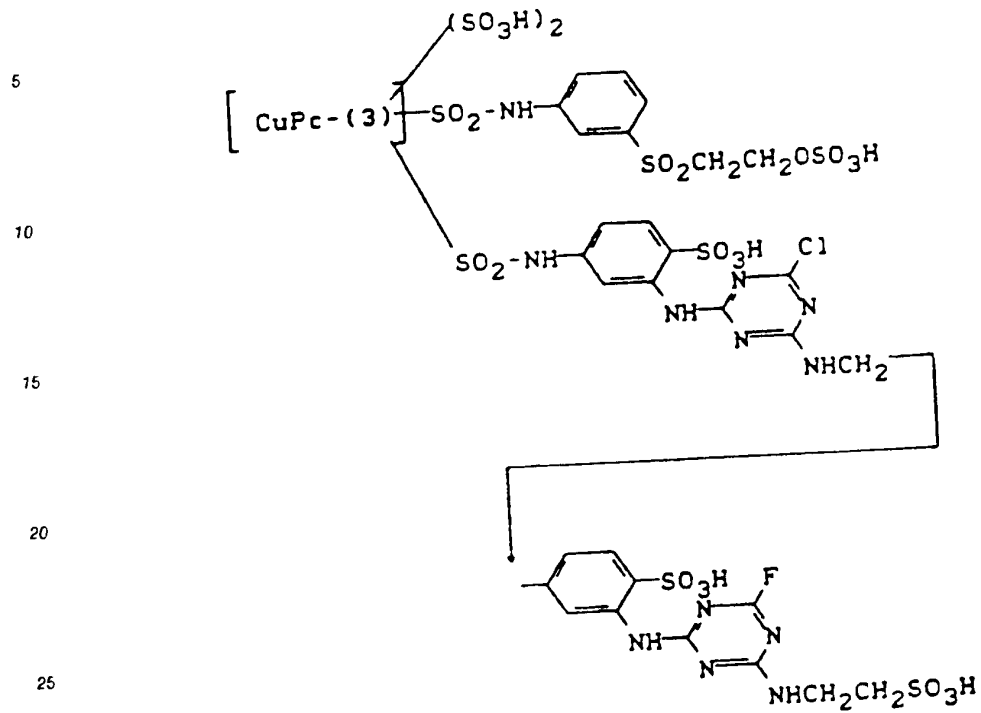
enthält und Baumwolle und Wolle nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbe- und Druckmethoden in blauen Tönen färbt.

#### Beispiel 132

127 g des Farbstoffes (3-Amino-4-sulfophenyl-aminosulfonyl)-(3-β-sulfatoethylsulfonyl-phenylamino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-disulfonsäure (hergestellt durch Mischkondensation von Kupferphthalocyanin-(3-tetrasulfochlorid mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure und 3-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin in wässriger Lösung in Gegenwart von Pyridin bei pH 6 bis 7,5) werden in Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral gelöst. Zu dieser Lösung gibt man das Kondensationsprodukt aus Beispiel 129 und hält bei 20°C den pH durch Zutropfen von Sodalösung zwischen 6 und 6,5.

Nachdem die Kondensation beendet ist, wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich leicht in Wasser mit türkisblauer Farbe löst.

Der Farbstoff entspricht der Formel



30 Er färbt Baumwolle in türkisblauer Nuance.  
Analog zu der Arbeitsweise in Beispiel 132 lassen sich die nachfolgend aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

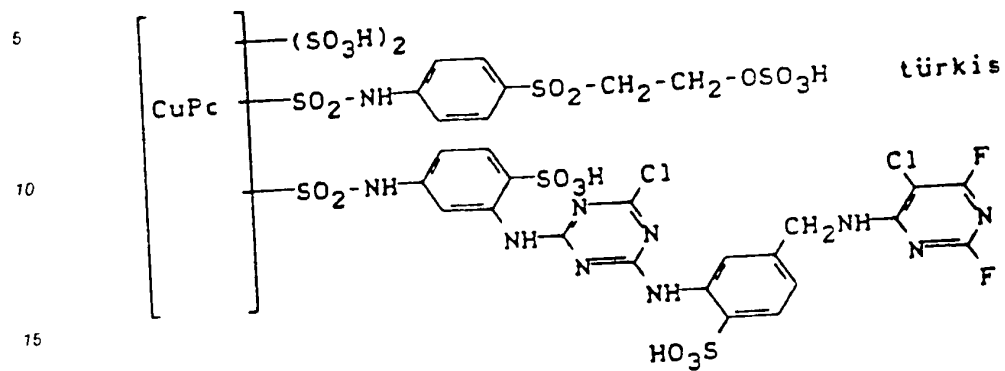
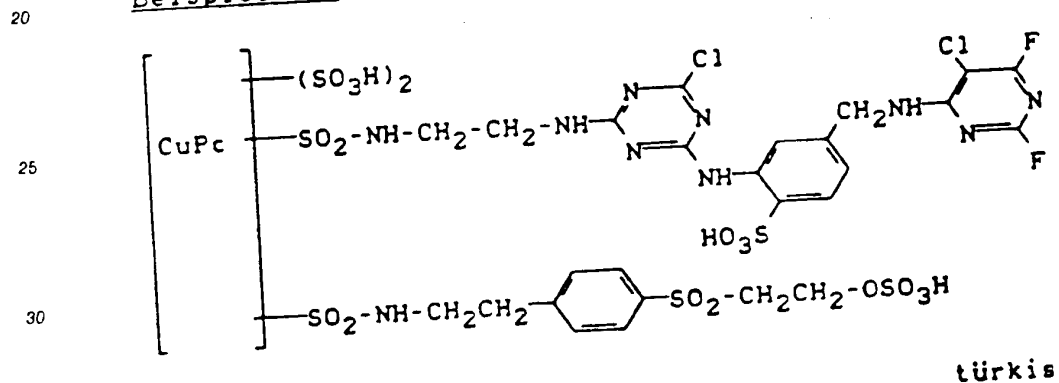
35

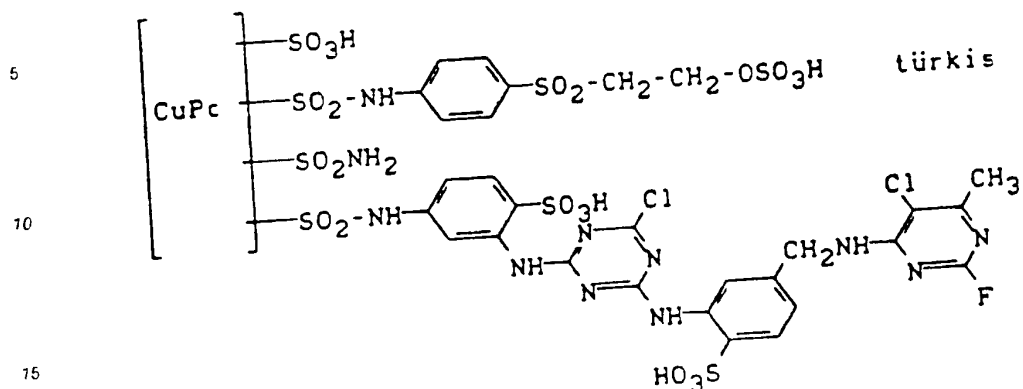
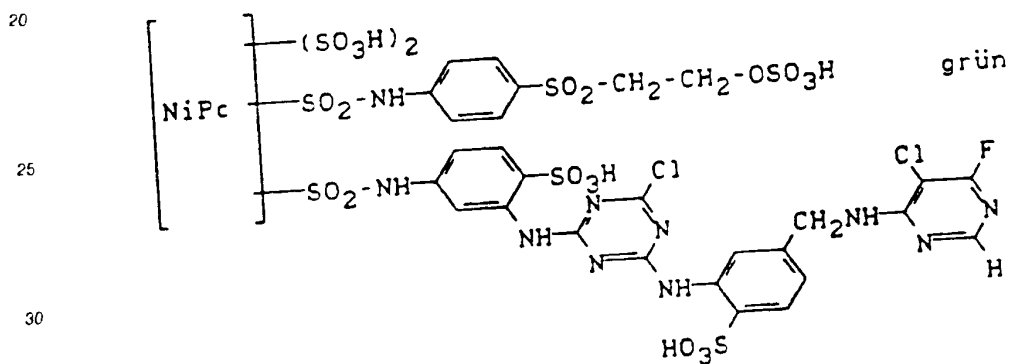
40

45

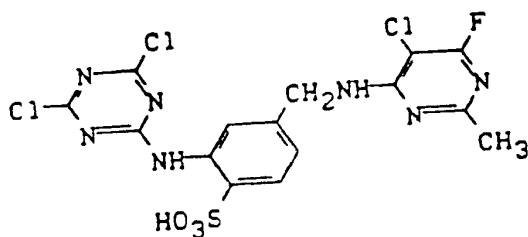
50

55

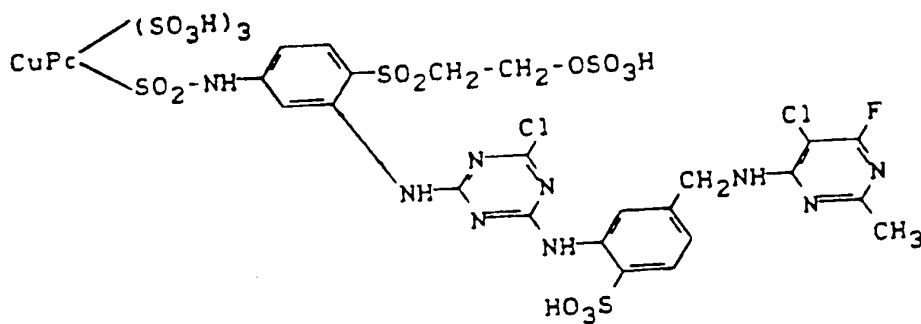
Beispiel 133Farbton auf  
BaumwolleBeispiel 134

Farbton auf  
BaumwolleBeispiel 135Beispiel 136Beispiel 137

135 g des Farbstoffes (3-Amino-4- $\beta$ -sulfatoethylsulfonylphenylaminosulfonyl)-kupferphthalocyanin-trisul-  
fonsäure werden neutral gelöst. Die Lösung wird auf 25°C erwärmt, mit dem Kondensationsprodukt der  
Formel



versetzt und dann hält man den pH durch Zugabe von Natriumbicarbonat bei 5,5 bis 6,0. Nach beendeter  
Kondensation wird die Farbstofflösung geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz  
ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich  
mit türkisblauer Farbe in Wasser löst. Der Farbstoff entspricht der Formel



15 und färbt Baumwolle in echten, türkisblauen Farbtönen.

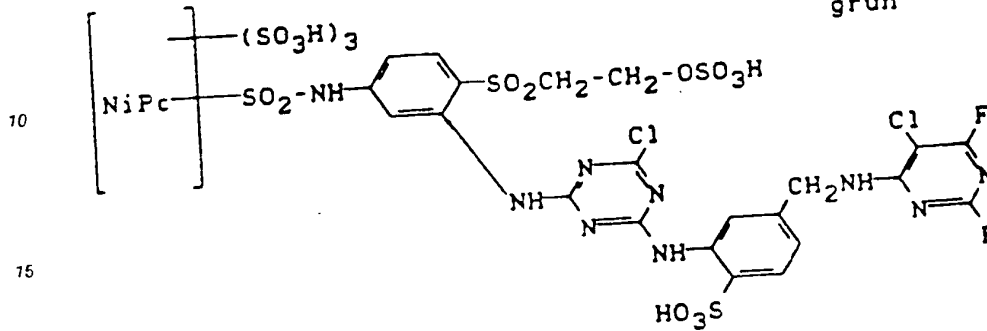
Die als Ausgangsprodukt verwendete Verbindung wird wie folgt hergestellt: Kupferphthalocyanin-trisulfochloridmonosulfonsäure wird mit 1,3-Diaminobenzol-4- $\beta$ -hydroxyethylsulfon in wässriger Lösung bei pH 6 bis 7 kondensiert. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Schwefelsäure abgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird die Substanz nach den üblichen Methoden in Schwefelsäure (Monohydrat) verestert. Die Mischung wird dann unter Rühren auf Eis gegeben, die ausgeschiedene Verbindung wird auf der Nutsche isoliert und unter Zusatz von Natriumbicarbonat neutral in Wasser gelöst.

Analog der geschilderten Arbeitsweise erhält man folgende Farbstoffe:

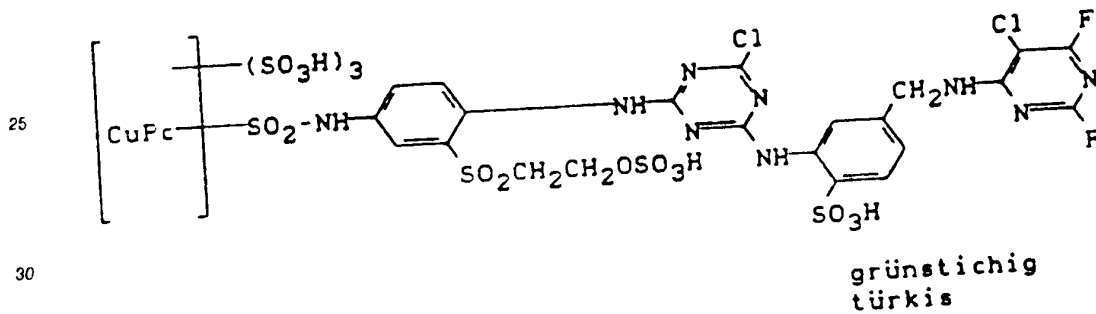
### Beispiel 138

Farbton auf  
Baumwolle

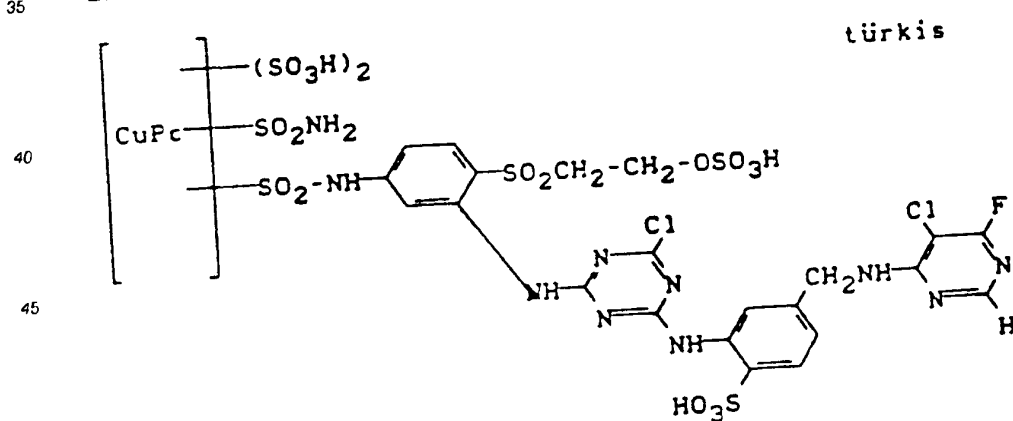
grün



### Beispiel 139



### Beispiel 140



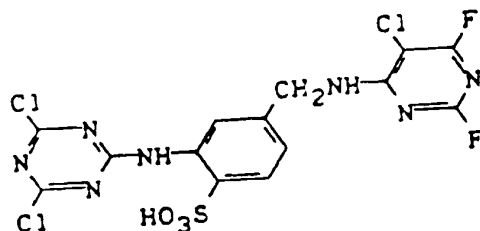
### Beispiel 141

52 g des Farbstoffes 1-Amino-4-(3'-amino-4'- $\beta$ -hydroxyethylsulfonyl-phenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1,3-Diaminobenzol-4- $\beta$ -hydroxyethylsulfon und 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure) werden als trockene, gemahlene Ware unter Rühren in 200 g Monohydrat eingetragen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und gießt die Lösung dann unter Rühren auf

eine Mischung von 500 g Eis und 150 g Kaliumchlorid.

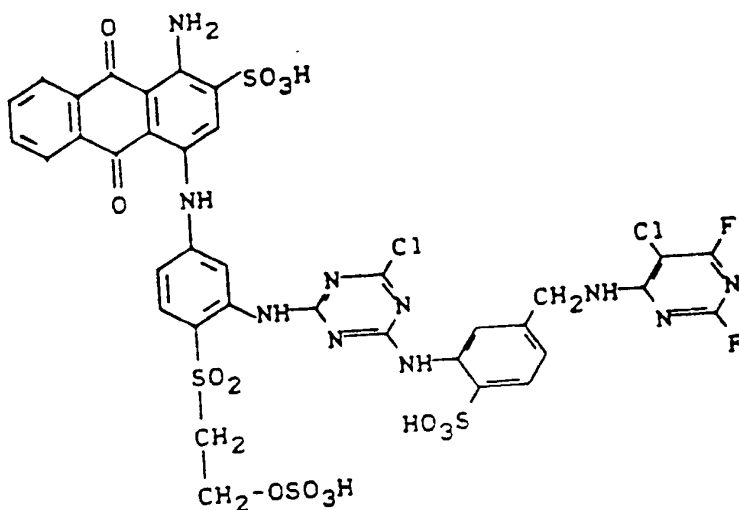
Der ausgeschiedene Farbstoff wird dann abgesaugt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und in 300 Teilen Wasser unter Zugabe von Natriumbicarbonat neutral gelöst.

Nach Zugabe des Kondensationsproduktes der Formel



stellt man mit Sodalösung auf pH 6 und hält den pH durch Eintropfen von Sodalösung zwischen 5 und 6. Nach beendeter Kondensation wird geklärt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden. Nach einem der für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikationsverfahren erhält man auf Baumwolle ein klares Blau mit guten Allgemeinechtheiten.

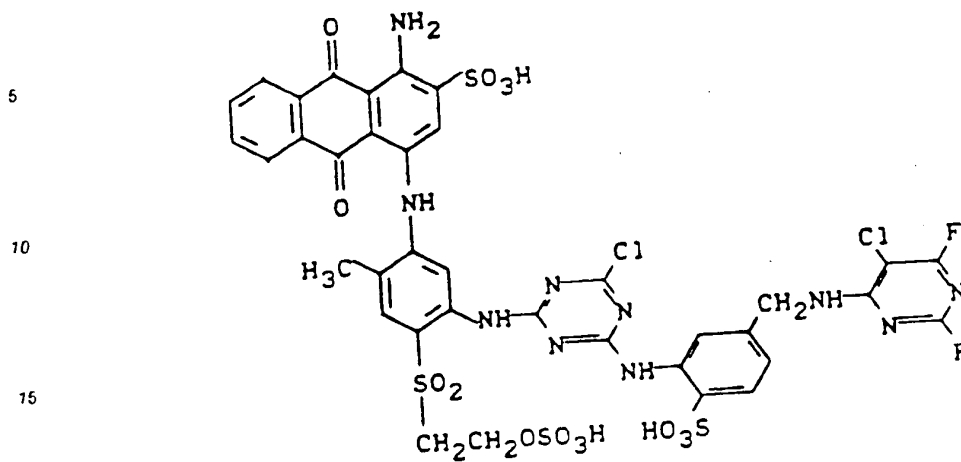
Der Farbstoff entspricht der Formel



#### Beispiel 142

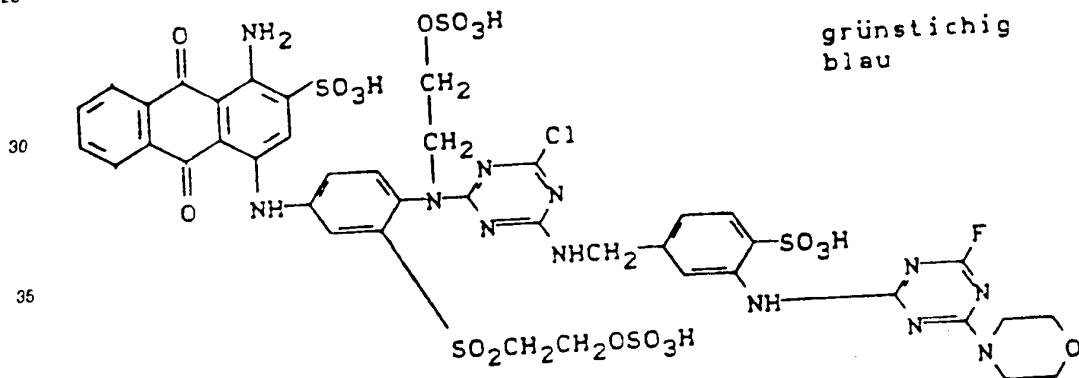
54 g des Farbstoffes 1-Amino-4-(2'-methyl-5'-amino-4'- $\beta$ -hydroxyethylsultonyl-phenylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure (hergestellt durch Kondensation von 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure und 2,4-Diaminotoluol-5- $\beta$ -hydroxyethylsulfon) werden analog Beispiel 141 umgesetzt.

Es wird der Farbstoff der Formel



20 erhalten, der auf Baumwolle und Wolle ein echtes, klares Blau färbt.  
Nach der Arbeitsweise von Beispiel 141 lassen sich folgende Farbstoffe herstellen

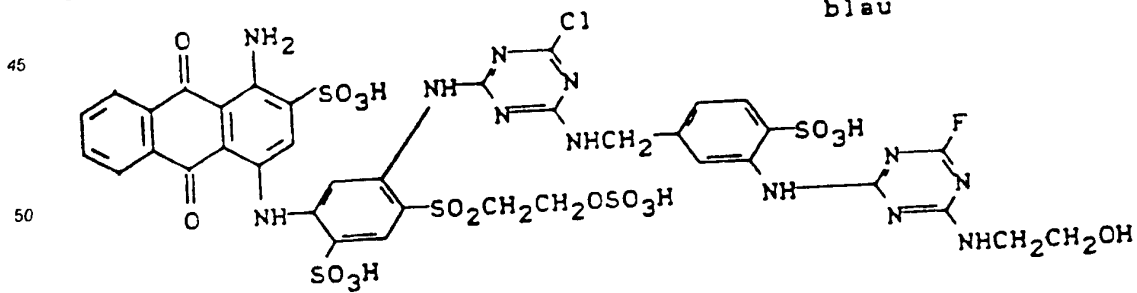
25 Beispiel 143



Farbton auf  
Baumwolle

grünstichig  
blau

45 Beispiel 144

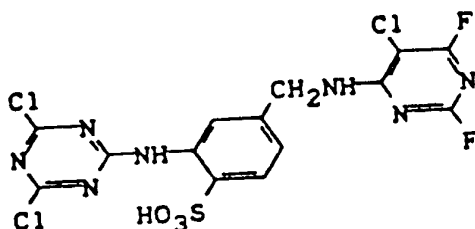


blau

## Beispiel 145

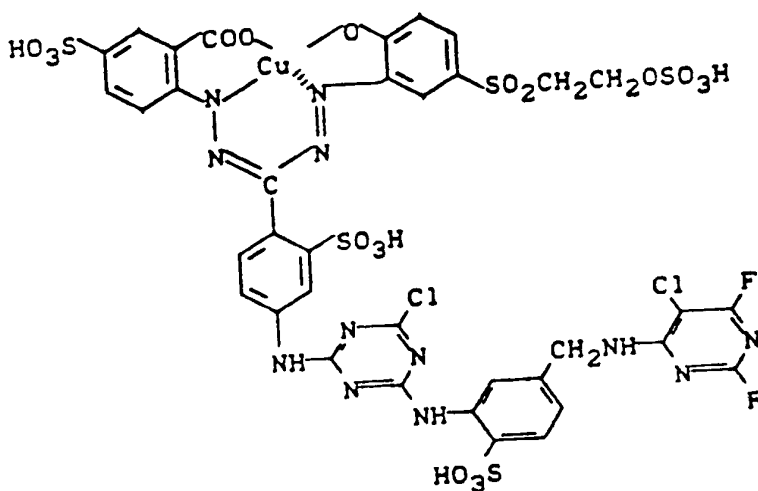
23,3 g 2-Carboxyphenylhydrazin-4-sulfonsäure und 21,3 g 4-Acetaminobenzaldehyd-2-sulfonsäure werden in wäßriger Lösung kondensiert und das erhaltene Hydrazone in Gegenwart von Soda und 25 g Kupfersulfat mit der Diazoniumverbindung von 22,7 g 2-Aminophenol-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)sulfon gekuppelt. Nach beendeter Reaktion wird unter Zusatz von 15 g Soda so lange bei 100°C verseift, bis dünnschichtchromatographisch eine vollständige Verseifung der Acetylgruppe nachgewiesen werden kann. Der Farbstoff wird dann durch Zugabe von Natriumchlorid ausgeschieden, isoliert und getrocknet. Nach dem Mahlen wird das Farbstoffpulver unter Rühren in Pyridin eingetragen.

Man erwärmt auf 80°C und gibt die gleiche Menge an Amidosulfonsäure wie an Farbstoffpulver hinzu. Die Temperatur steigt hierbei bis auf 105°C an. Bei 100 bis 105°C wird noch 1/2 Stunde nachgerührt. Dann wird Pyridin durch Abdestillieren und Trocknen im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit dem Kondensationsprodukt der Formel



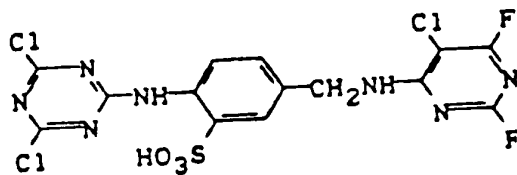
bei pH 6 bis 6,5 kondensiert. Nach beendeter Reaktion wird der Farbstoff mit Natriumchlorid abgeschieden, isoliert und getrocknet.

Nach dem Mahlen erhält man ein Farbstoffpulver, das das Natriumsalz der Verbindung der Formel



enthält und Baumwolle mit blauer Nuance färbt.

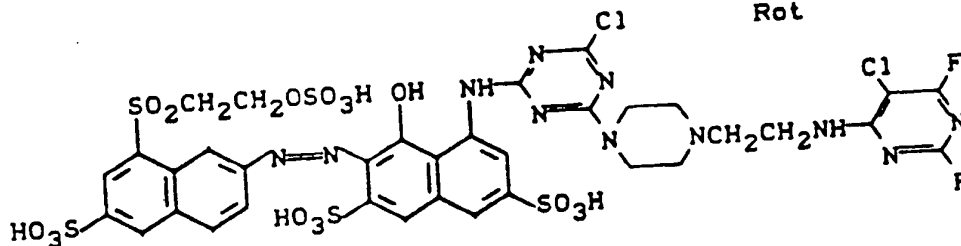
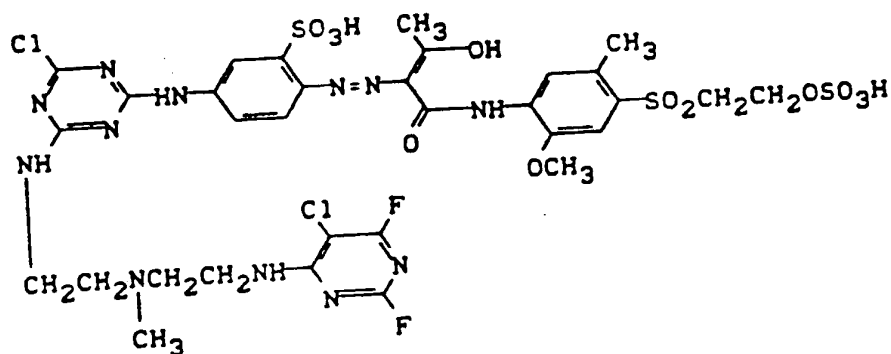
Weitere erfindungsgemäße blaue Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man wie in Beispiel 145 beschrieben, die folgenden Phenylhydrazine und aromatischen Aldehyde zu Hydrazonen umsetzt, mit den ebenfalls nachfolgend angegebenen Diazokomponenten in Gegenwart von  $\text{CuSO}_4$  kuppelt und die entstandenen Farbstoffe analog Beispiel 145 verseift, sulfatiert und mit



acyliert.

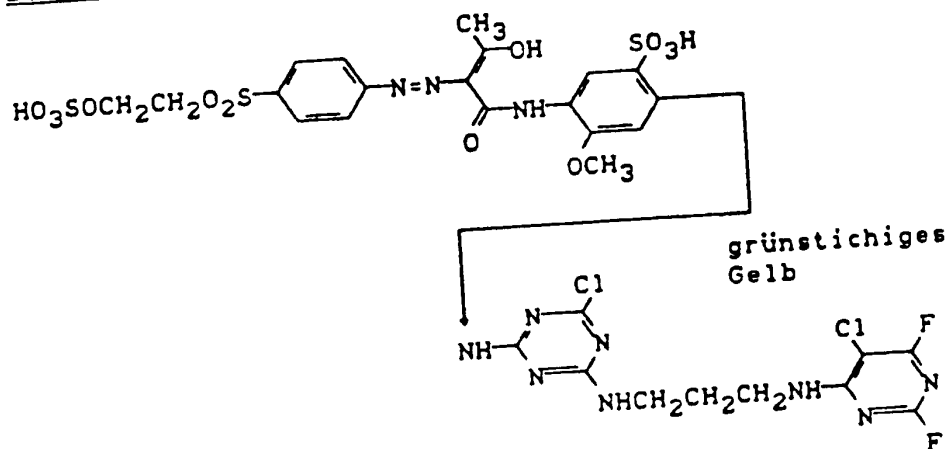
Beispiel	Phenylhydrazin	Aldehyd	Diazokomponente	Farbton auf Baumwolle
146	2-Carboxy-5-( $\beta$ -hydroxy-ethylsulfonyl)-phenylhydrazin	Benzaldehyd	3-Acetylamino-4-hydroxy-5-amino-benzolsulfonsäure	blau
147	2-Carboxy-4-acetylamino-phenylhydrazin	Benzaldehyd	4- $\beta$ -Hydroxyethylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	blau

Die folgenden erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich analog den beschriebenen Farbstoffen herstellen:

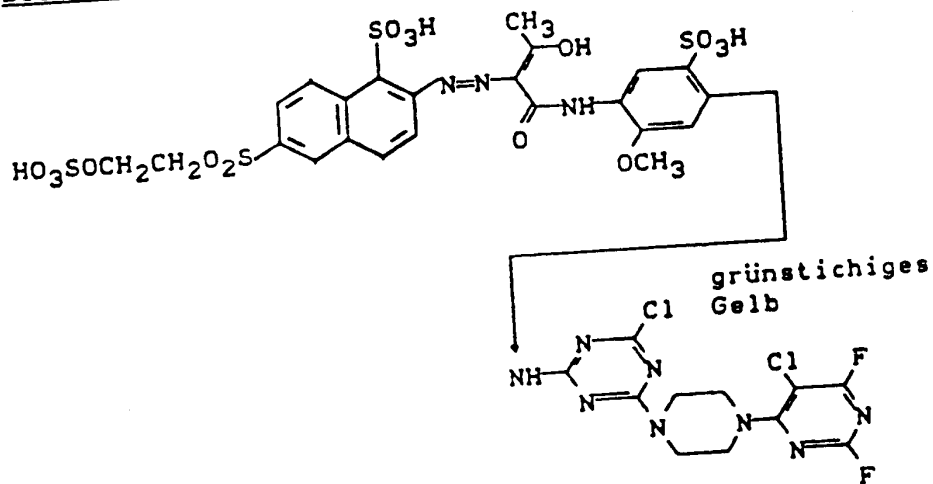
Beispiel 148Farbton auf  
Baumwolleblaustichiges  
RotBeispiel 149grünstichiges  
Gelb

Farbton auf  
Baumwolle

Beispiel 150

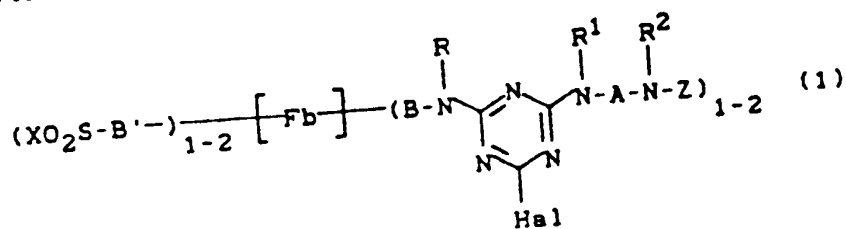


Beispiel 151



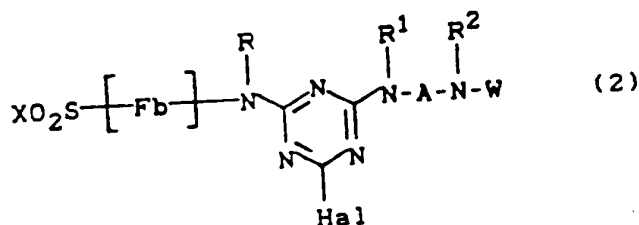
Patentansprüche

1. Farbstoffe der Formel



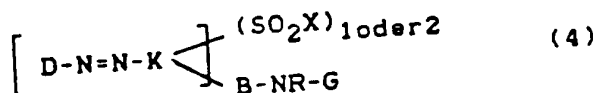
- worin  
Fb = Rest eines Farbstoffes der Mono- oder Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Xanthen-, Thioxanthon-, Naphthochinon-, Stilben- oder Triphenylmethanreihe,  
B bzw. B' = direkte Bindung oder Brückenglied an ein Ring C-Atom eines aromatisch-carbocyclischen oder an ein Ring C- oder -N-Atom eines aromatisch-heterocyclischen Ringes in Fb.  
X = CH=CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Y, worin  
Y = alkalisch eliminierbarer Rest,  
R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert sein kann, wobei R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> auch für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Einheit stehen kann,  
Hal = F, Cl oder Br,  
A = direkte Bindung oder aliphatisches, cycloaliphatisches bzw. gemischt aromatisch-aliphatisches Brückenglied, das gegebenenfalls Heteroatome wie N, O, S oder SO<sub>2</sub> enthalten kann, und wobei der Rest -NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- auch Teil eines gesättigten heterocyclischen Systems sein kann,  
und  
Z = faserreaktiver Rest, der frei ist von chromophoren Substituenten.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formel



worin Fb, X, Hal, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und W für einen faserreaktiven Pyrimidinyl-, Dichlortriazinyl-, Monochlortriazinyl- bzw. Monofluortriazinyl-Rest steht.

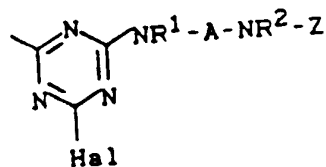
3. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, der Formel (4) sowie deren Metallkomplexe



worin

D  
G

= Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,  
=



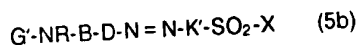
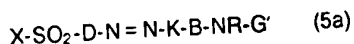
K

K

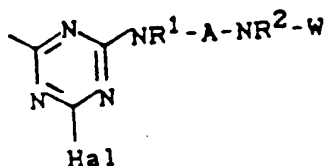
= Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid- oder heterocyclischen Reihe; in der heterocyclischen Reihe vorzugsweise ein Pyrazolon- oder Pyridon-Rest und

Z, X, B, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Hal die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

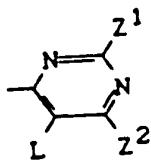
4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 bzw. 3 der Formeln (5a) und (5b)



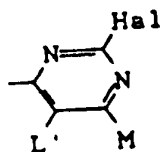
worin  
X = -CH=CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H,  
G' =



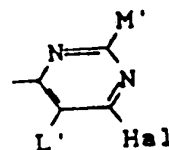
W =



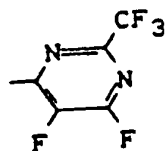
(3a)



(3b)

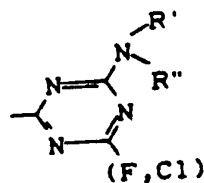


(3c)



(3d)

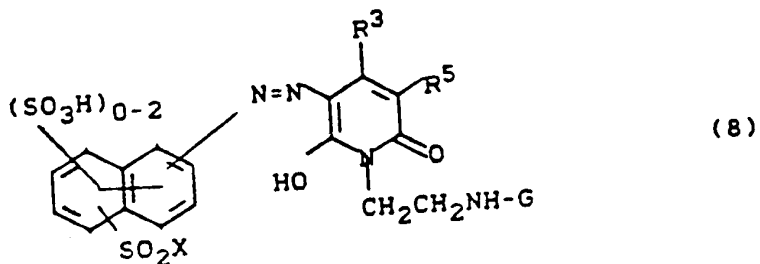
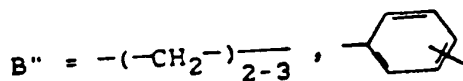
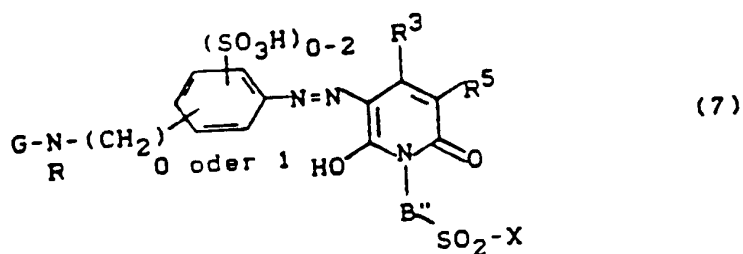
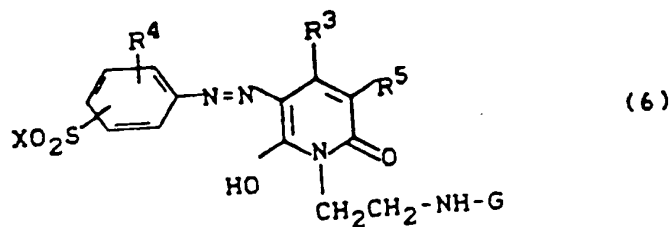
oder



(3e)

worin  
Hal = F, Cl, Br  
L = H, Cl, Br, CN oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl,  
L' = H, Cl oder Br  
Z¹, Z² = unabhängig voneinander H, Cl, Br, F oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, wobei Z¹ und Z² nicht gleichzeitig für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl stehen,  
M = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CHBrF oder CBr<sub>2</sub>F,  
M' = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CClF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub>,  
R' = H oder ein gegebenenfalls substituierter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- bzw. cycloaliphatischer Rest und  
R'' = R' oder ein gegebenenfalls substituierter Phenyl-, Benzyl-, Naphthyl- oder Hetarylrest  
oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe,  
R' und R'' zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden können,  
K' = Rest einer Kupplungskomponente aus der Pyrazolon-, Pyridon- oder Acetessigsäurearylid-Reihe ist, und  
D, K, R und B die in Anspruch 1 bzw. 3 genannte Bedeutung zukommt.

## 5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formeln



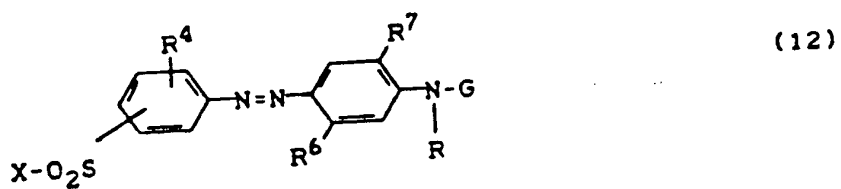
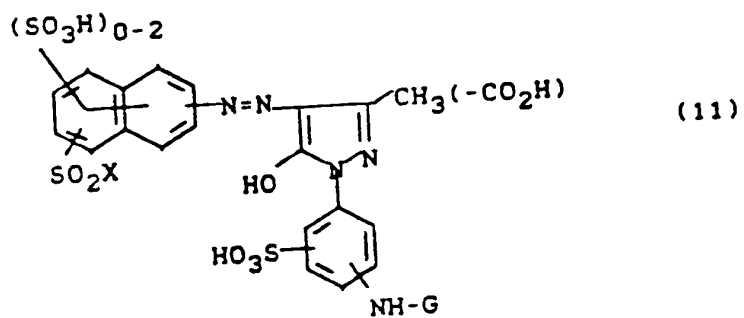
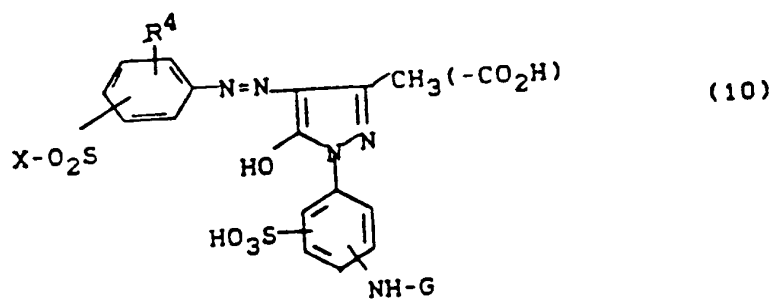
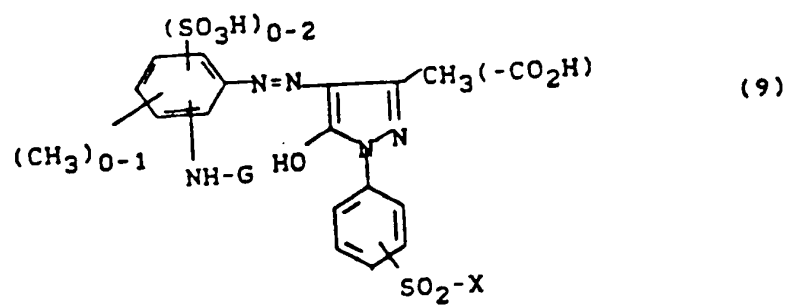
40

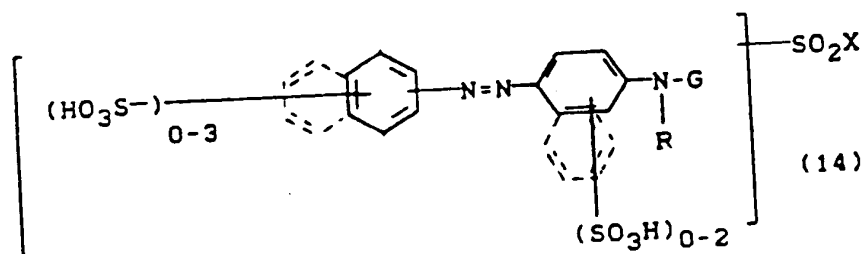
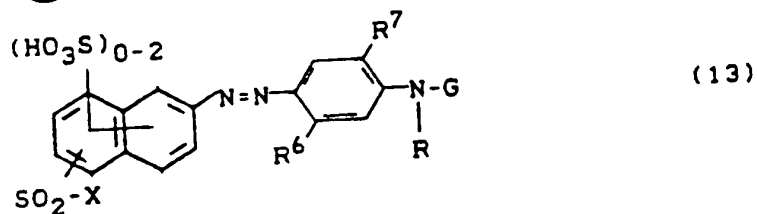
45

50

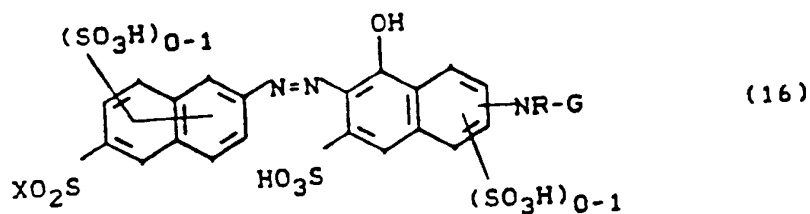
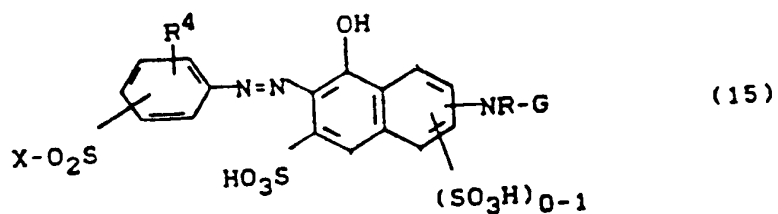
55

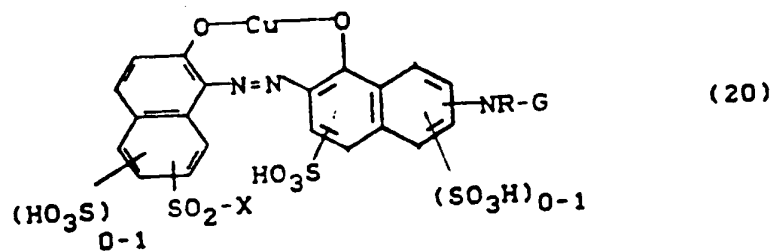
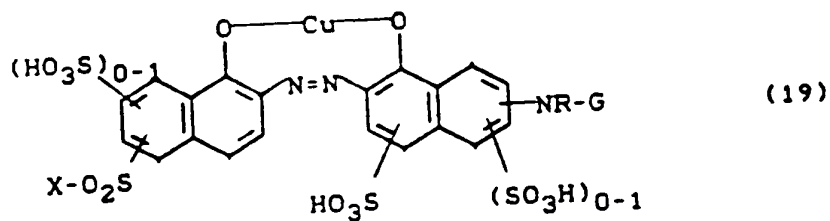
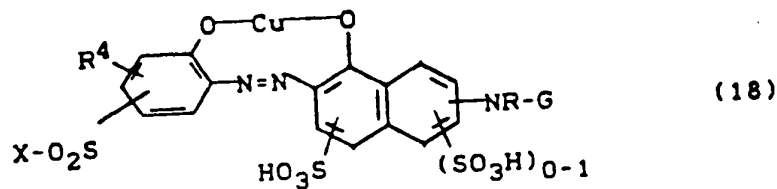
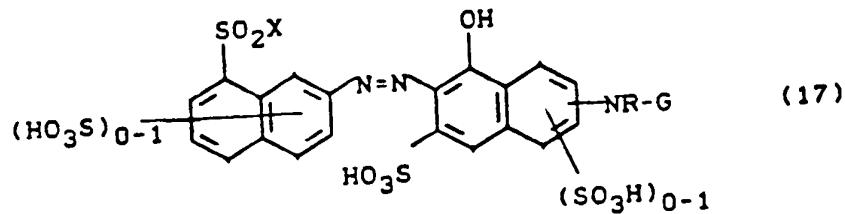
worin  
 $R^3$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, COOH,  
 $R^4$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cl, Br, COOH, SO<sub>3</sub>H  
 $R^5$  = H, SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Carbonamid, insbesondere CONH<sub>2</sub> sowie  
 Carbonsäuremono- und -di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamid.



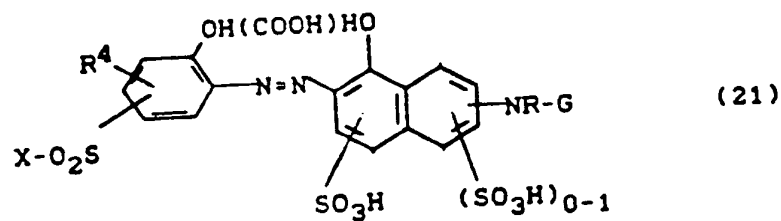


20 worin  
 $R^6$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Acylamino, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino oder Arylcarbonylamino wie gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Cl, Br, Aminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Arylsulfonylamino,  
 $R^7$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, OH, SO<sub>3</sub>H

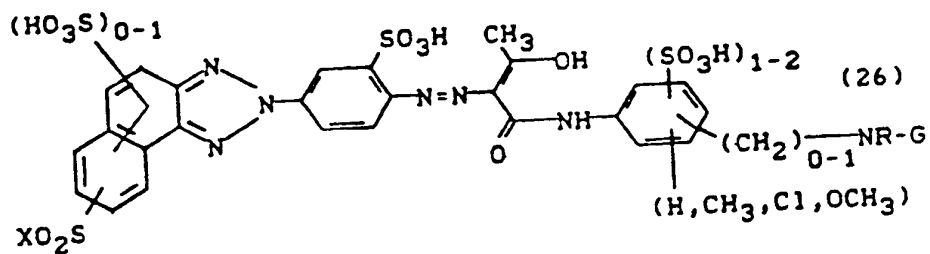
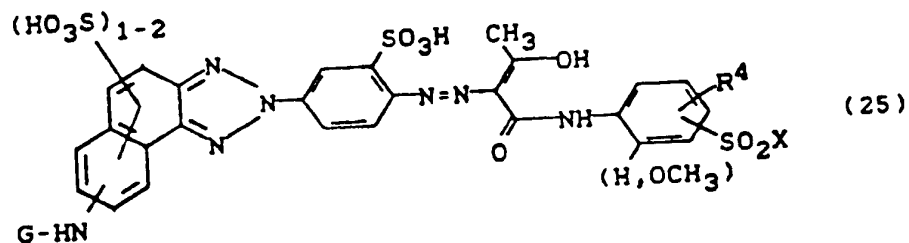
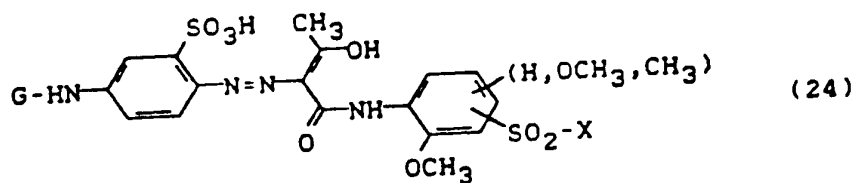
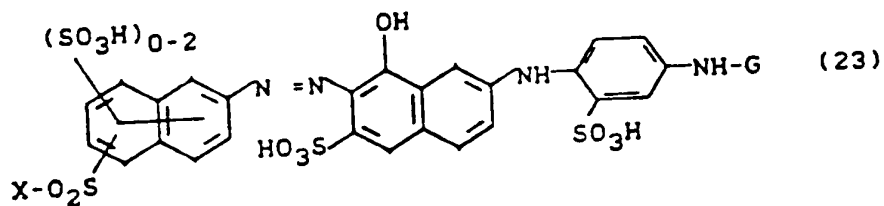
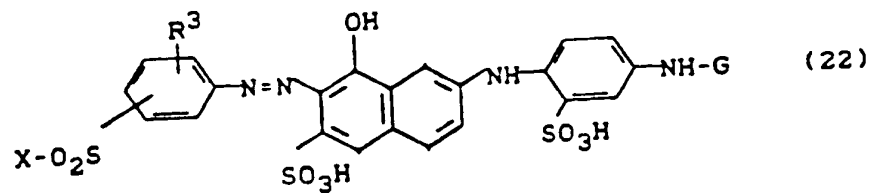


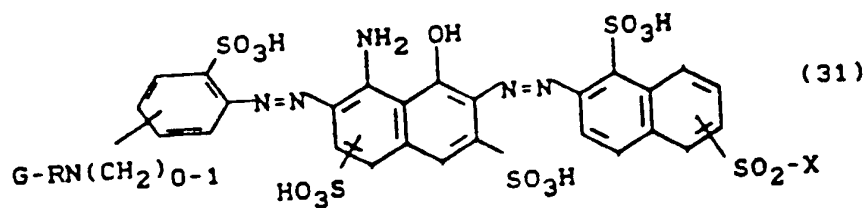
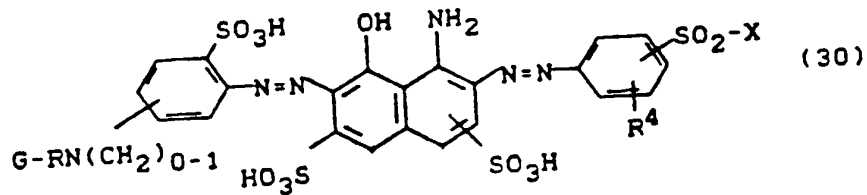
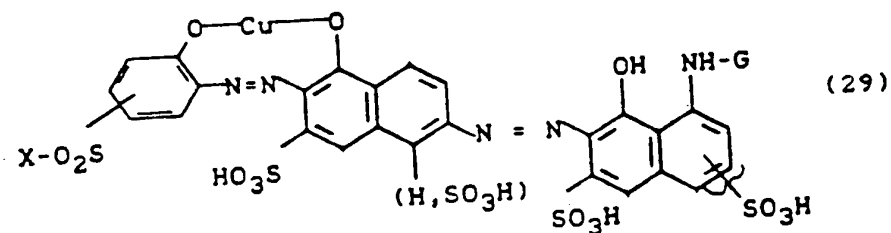
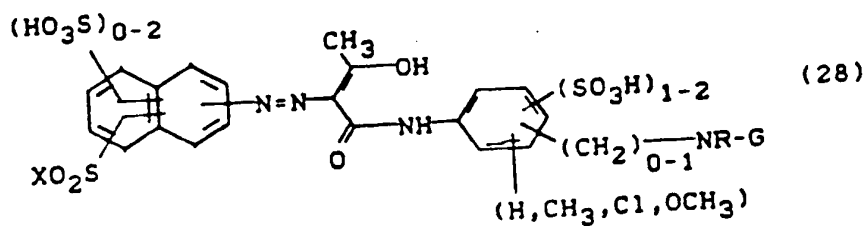
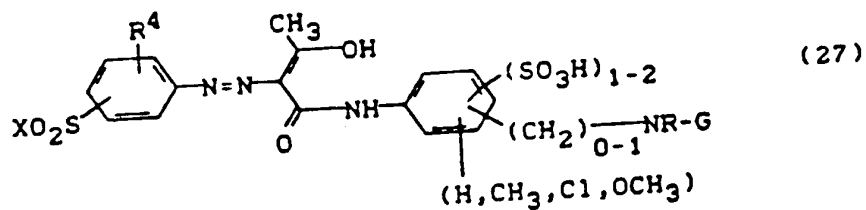


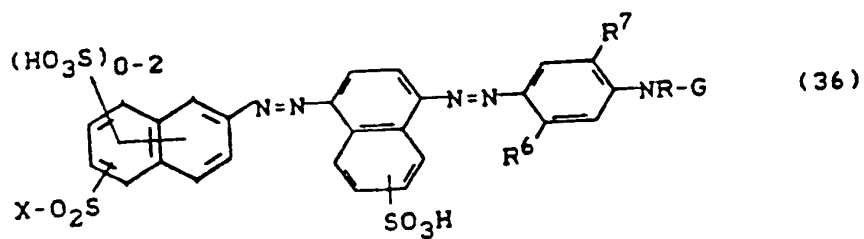
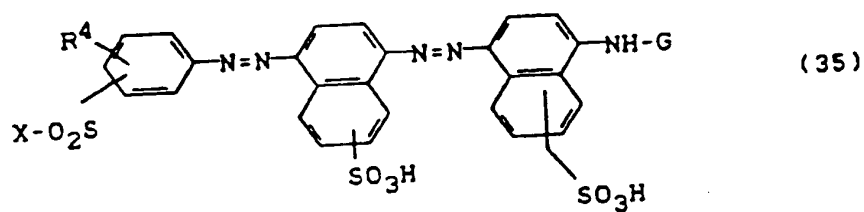
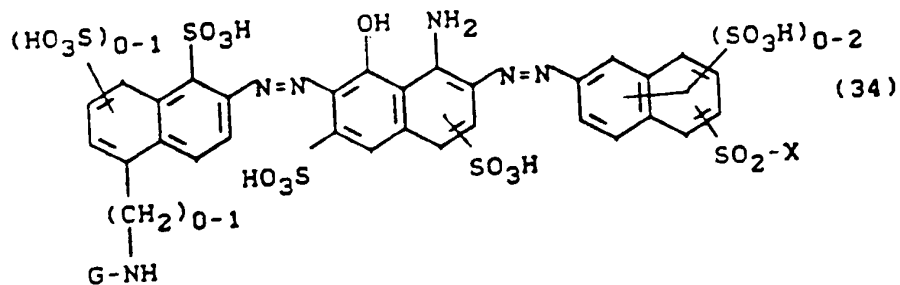
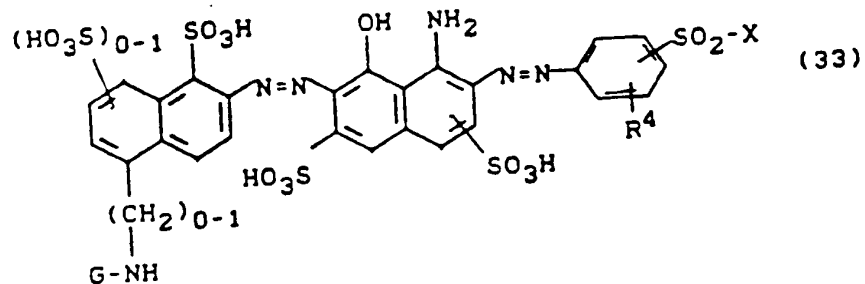
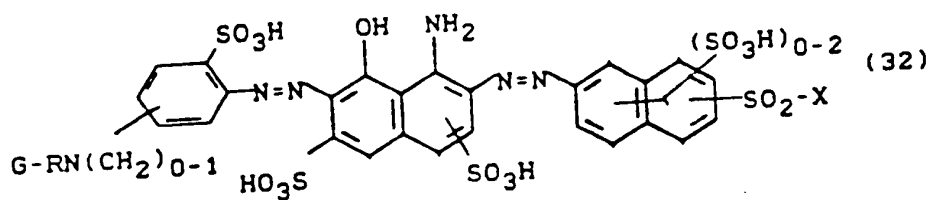
1:2-Metallkomplexe von Farbstoffen

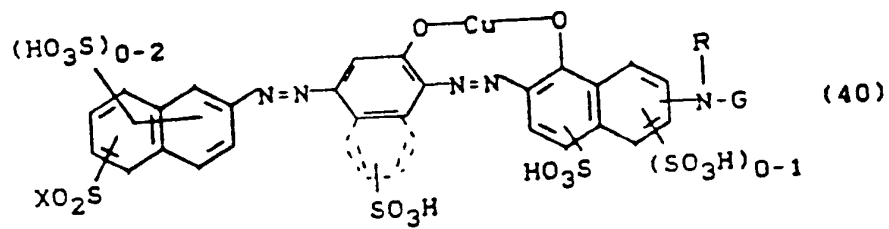
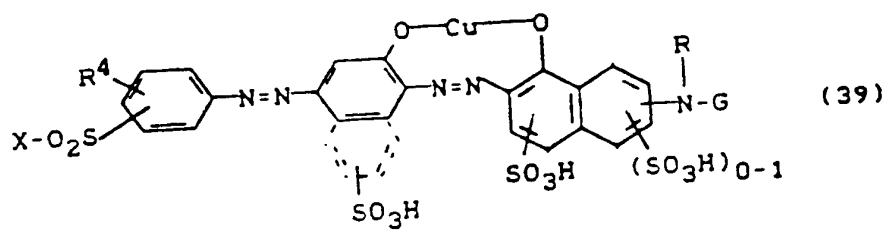
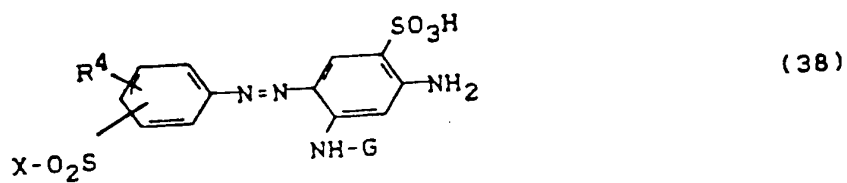
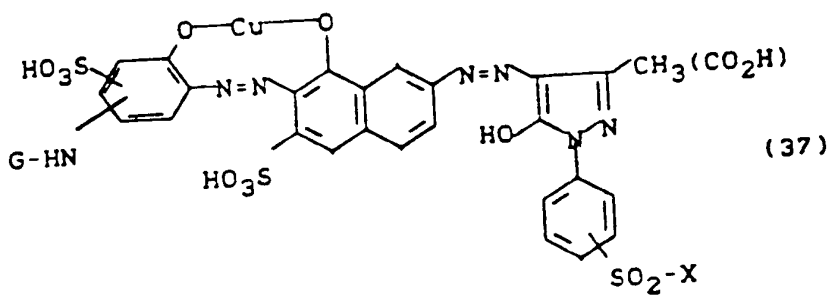


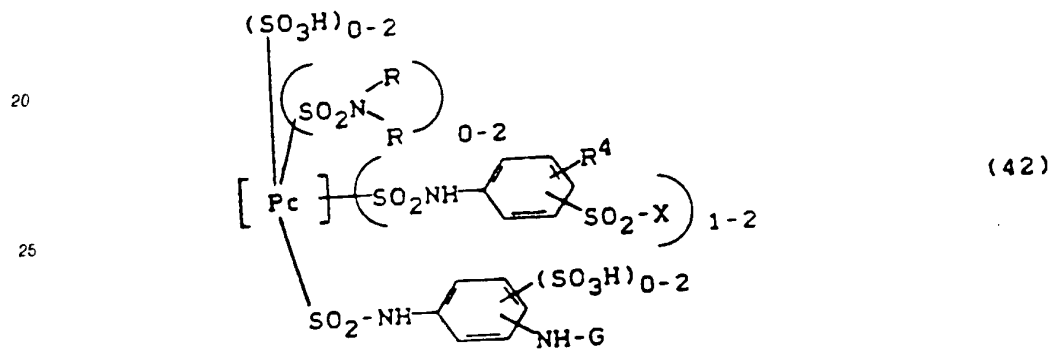
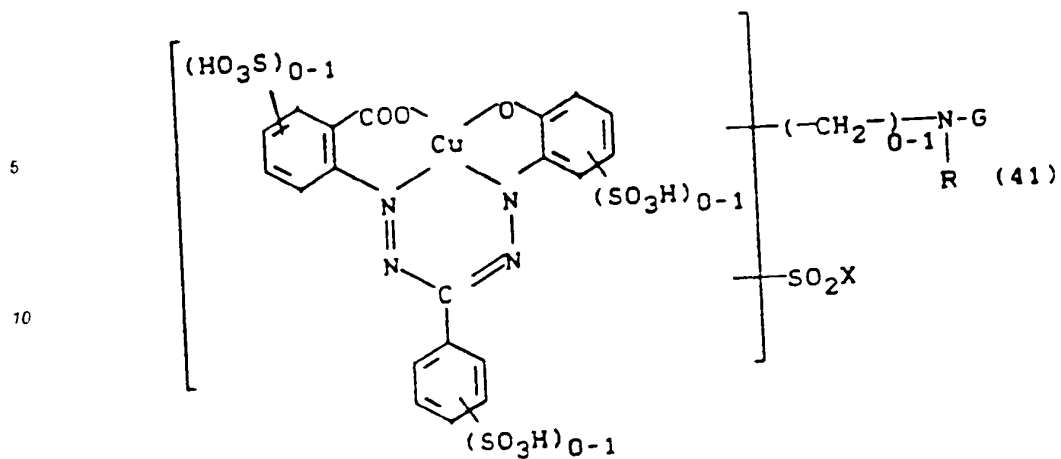
insbesondere die Cr- und Co-Komplexe, die zwei Farbstoffe (21) oder einen Farbstoff (21) und einen beliebigen anderen metallkomplexbildenden Farbstoff, insbesondere einen Azo- oder Azomethinfarbstoff enthalten.







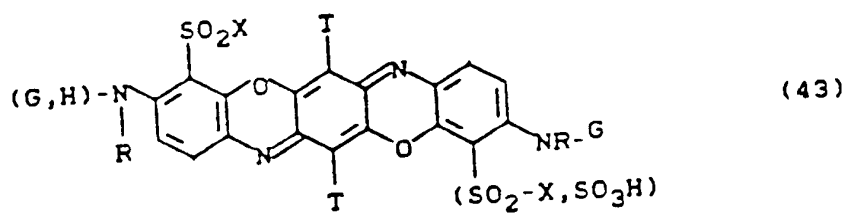




35

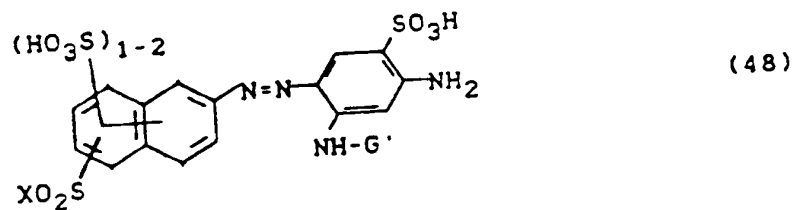
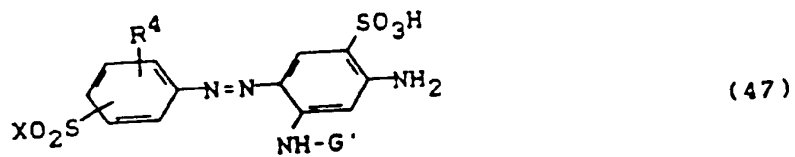
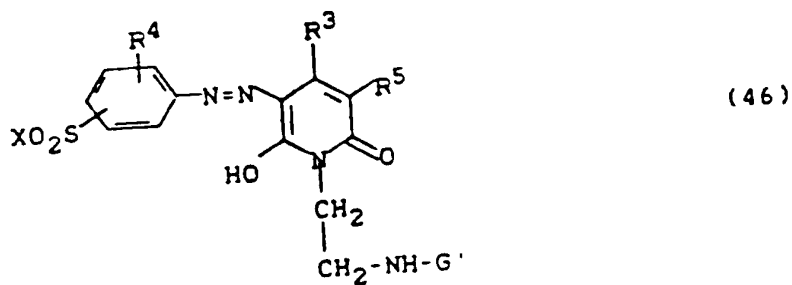
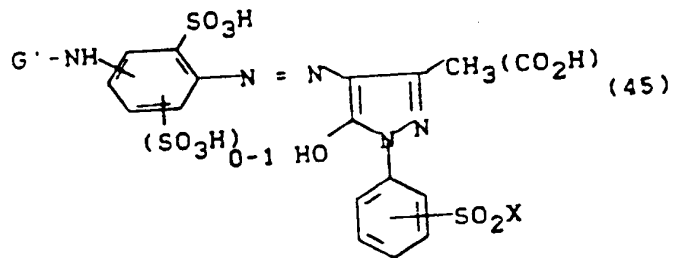
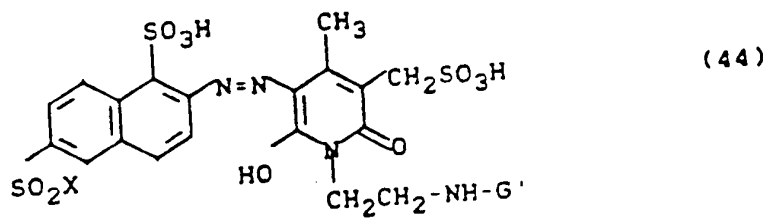
40

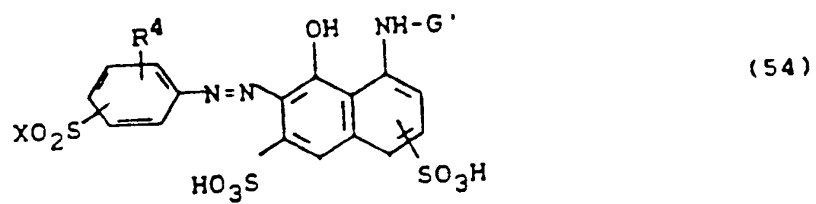
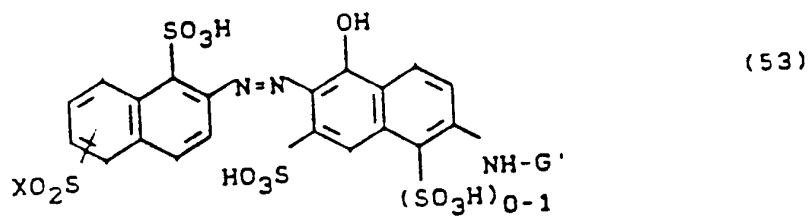
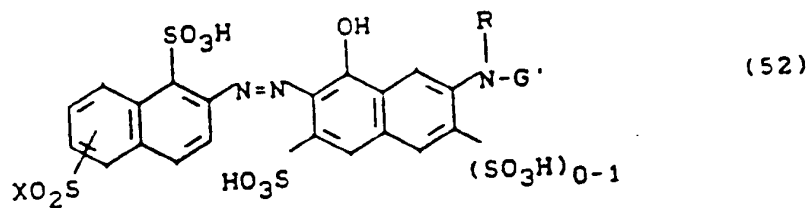
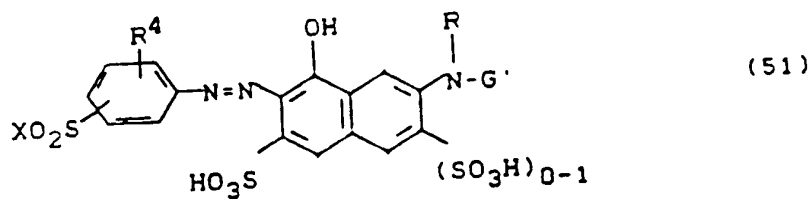
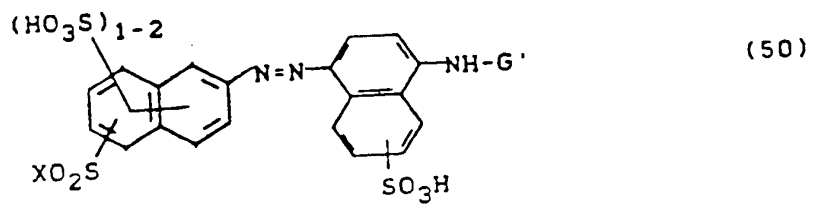
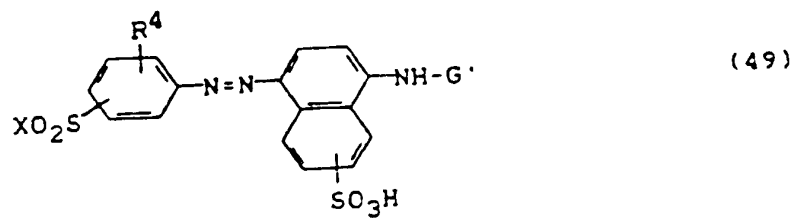
worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt;

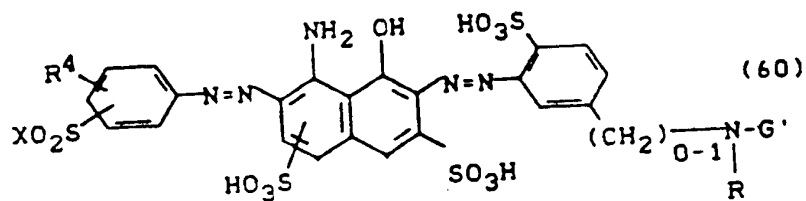
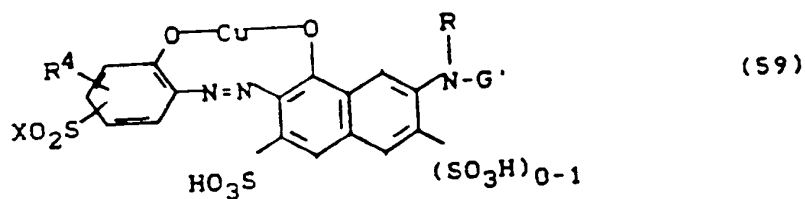
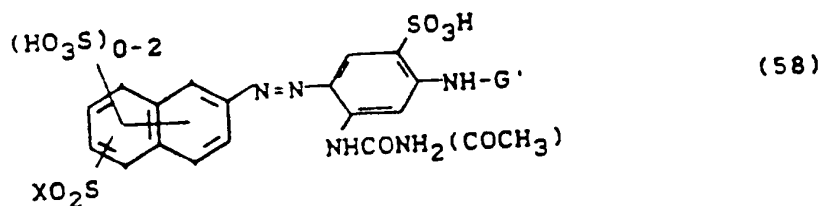
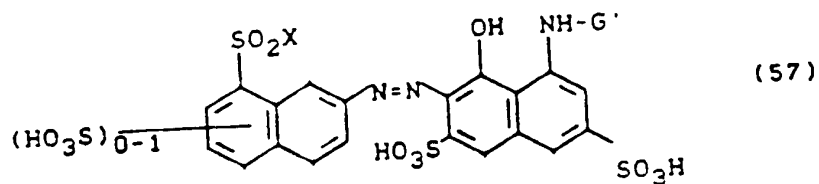
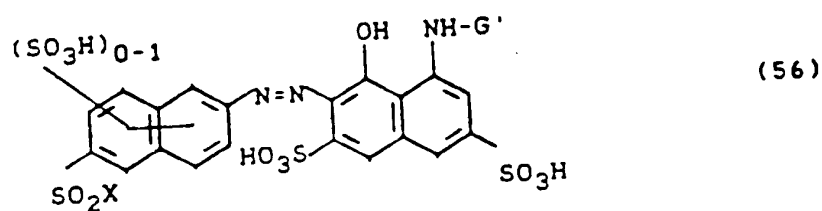
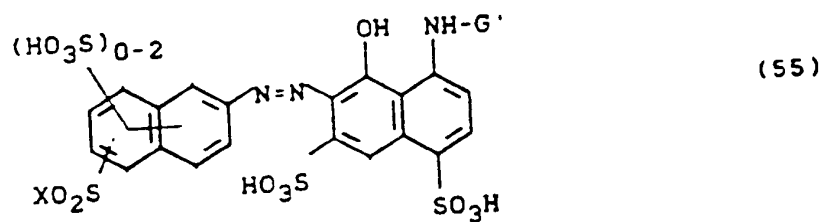


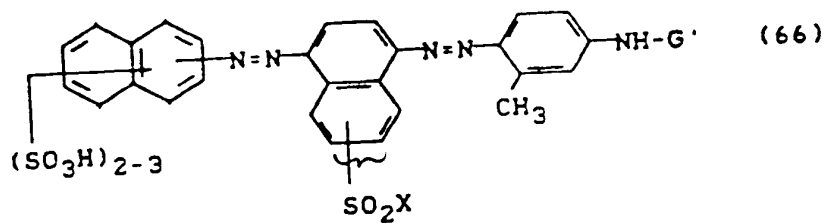
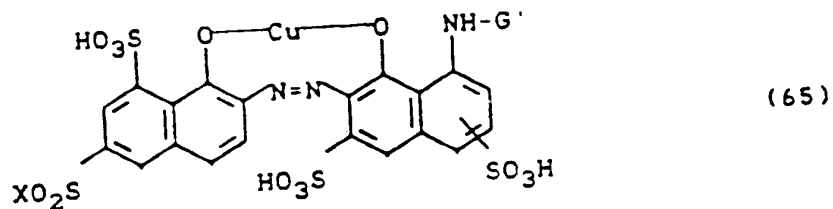
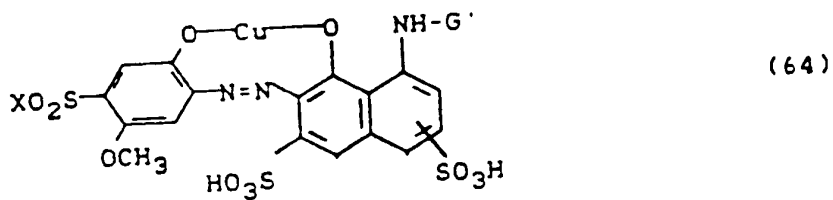
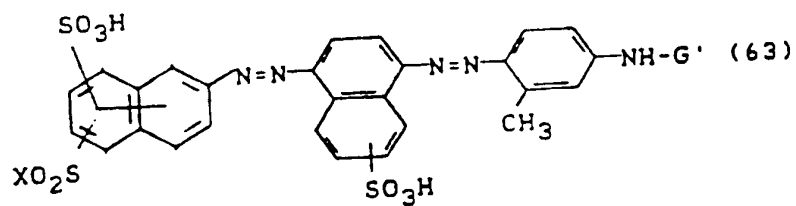
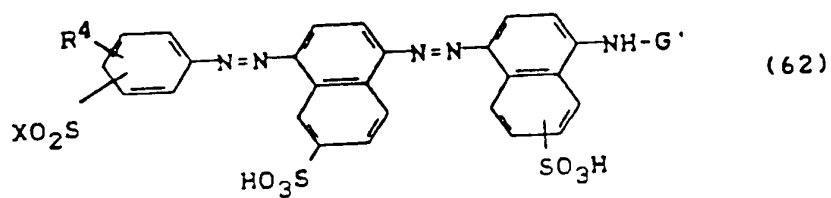
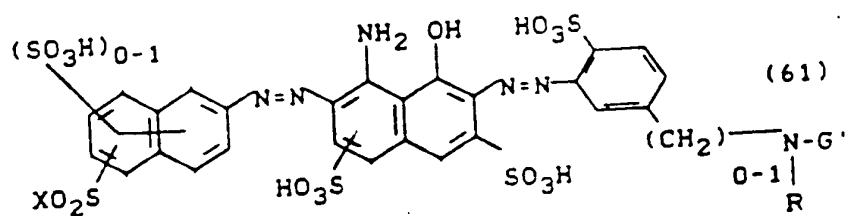
wobei T = Cl, Br, OCH<sub>3</sub> und G, X, R die in den Ansprüchen 1 und 3 angegebene Bedeutung haben.

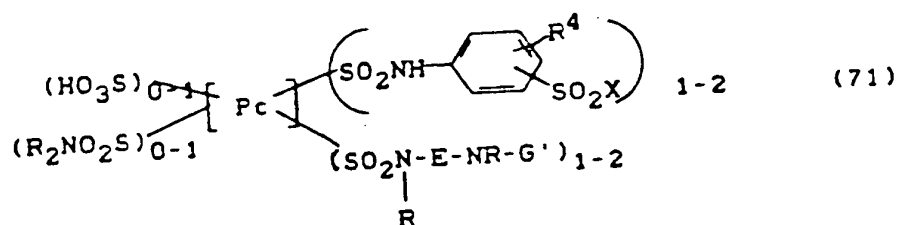
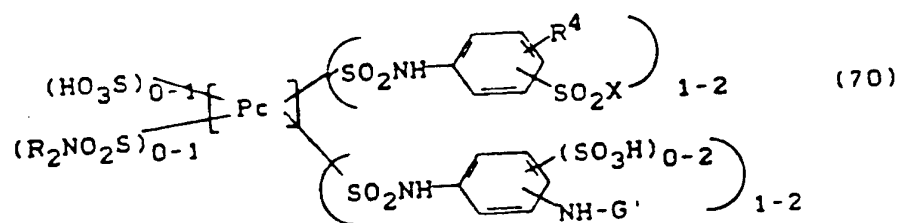
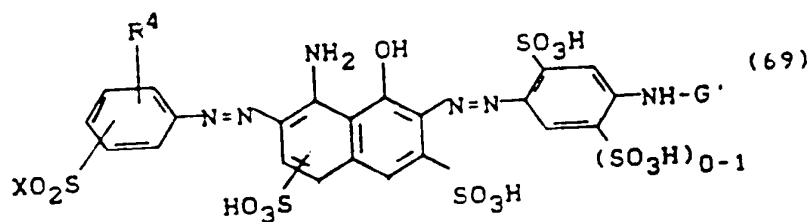
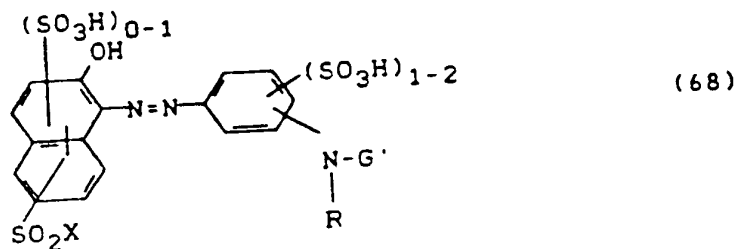
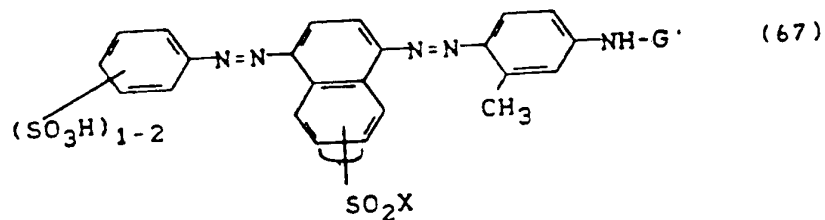
6. Farbstoffe gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 der Formeln



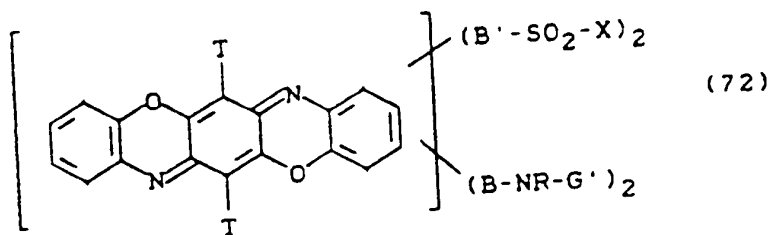








worin Pc für einen Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest steht und die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst maximal 4 beträgt; E = aliphatisches Brückenglied, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen,

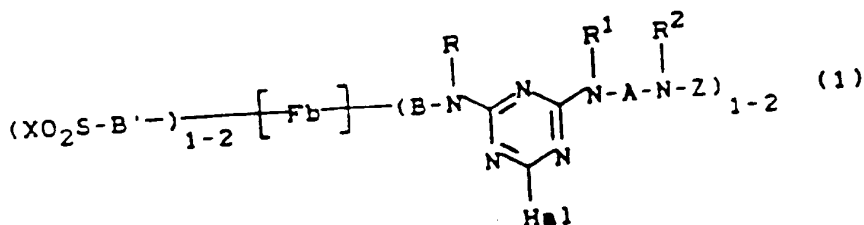


wobei T, R, B, B', G', X, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> die in den Ansprüchen 1 bis 5 genannte Bedeutung haben.

7. Verwendung der Farbstoffe der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen OH- oder amidgruppenhaltigen Materialien.
8. Mit den Farbstoffen der Ansprüche 1 bis 6 gefärbte oder bedruckte OH- oder amidgruppenhaltige Materialien.

## Claims

1. Dyestuffs of the formula



wherein

Fb

= the radical of a dyestuff of the mono- or polyazo, metal complex azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazan, azomethine, dioxazine, phenazine, xanthene, thioxanthone, naphthoquinone, stilbene or triphenylmethane series,

B and B'

= a direct bond or bridge member to a ring C atom of an aromatic-carbocyclic ring or to a ring C or N atom of an aromatic-heterocyclic ring in Fb,

X

= CH=CH<sub>2</sub> or CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Y, wherein

Y

= a radical which can be eliminated under alkaline conditions,

R, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>

= H or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, which can optionally be substituted, and wherein

R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>

can also represent a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene unit,

Hal

= F, Cl or Br,

A

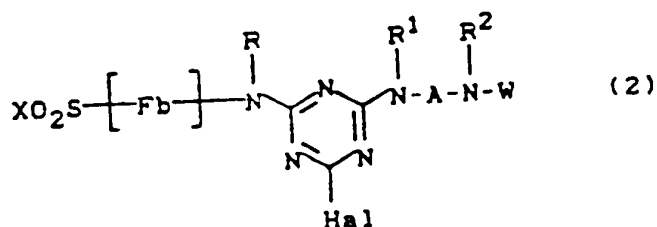
= a direct bond or an aliphatic, cycloaliphatic or mixed aromatic-aliphatic bridge member, which can optionally contain hetero atoms, such as N, O, S or SO<sub>2</sub>, and wherein the radical -NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- can also be part of a saturated heterocyclic system,

and

Z

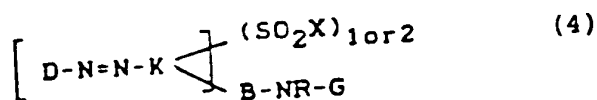
= a fibre-reactive radical which is free from chromophoric substituents.

2. Dyestuffs according to Claim 1 of the formula



wherein Fb, X, Hal, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and A have the meaning given in Claim 1 and W represents a fibre-reactive pyrimidinyl, dichlorotriazinyl, monochlorotriazinyl or monofluorotriazinyl radical.

3. Dyestuffs according to Claim 1 of the formula (4) and metal complexes thereof



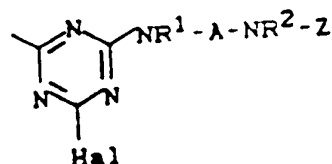
wherein

D

= the radical of a diazo component of the benzene or naphthalene series,

G

=



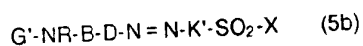
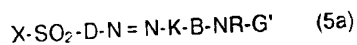
K

= the radical of a coupling component of the benzene, naphthalene, acetoacetic acid arylide or heterocyclic series; and in the heterocyclic series, preferably a pyrazolone or pyridone radical and

Z, X, B, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and Hal

have the meaning given in Claim 1.

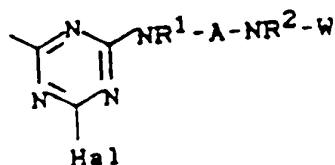
4. Dyestuffs according to Claim 1 or 3 of the formulae (5a) and (5b)



wherein

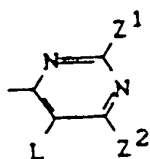
X = -CH=CH<sub>2</sub> or CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H,

G' =



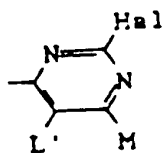
W =

5



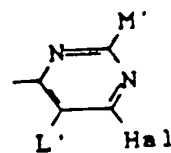
(3a)

,



(3b)

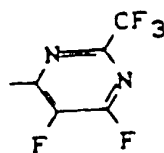
,



(3c)

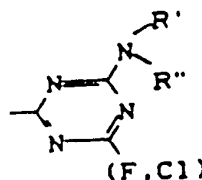
10

15



(3d)

or



(3e)

20

wherein

25

Hal

= F, Cl or Br

L

= H, Cl, Br, CN or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl,

L'

= H, Cl or Br

Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup>

= independently of one another, H, Cl, Br, F or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl, wherein Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> do not simultaneously represent H or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl,

30

M

= CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CHBrF or CBr<sub>2</sub>F,

M'

= CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CClF<sub>2</sub> or CF<sub>3</sub>,

R'

= H or an optionally substituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or cycloaliphatic radical and

R''

= R' or an optionally substituted phenyl, benzyl, naphthyl or hetaryl radical or an optionally substituted amino group,

35

R' and R'',

together with the N atom, can form a 5- or 6-membered heterocyclic radical,

K'

= the radical of a coupling component of the pyrazolone, pyridone or acetoacetic acid arylide series and

D, K, R and B

have the meaning given in Claim 1 or 3.

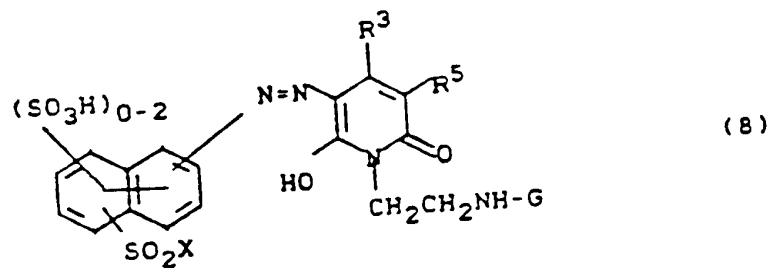
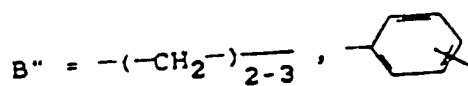
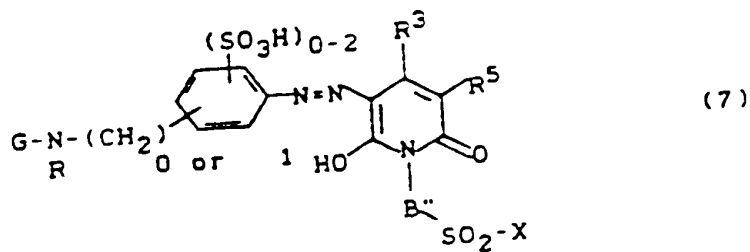
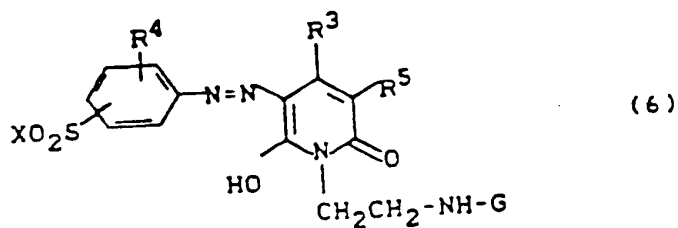
40

45

50

55

5. Dyestuffs according to Claim 1, of the formulae

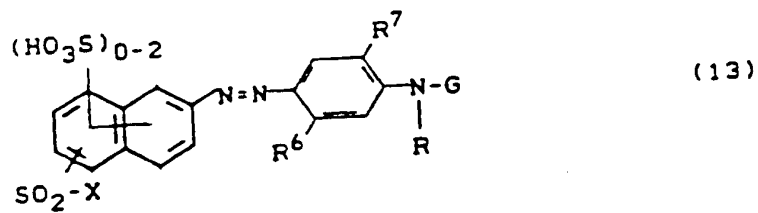
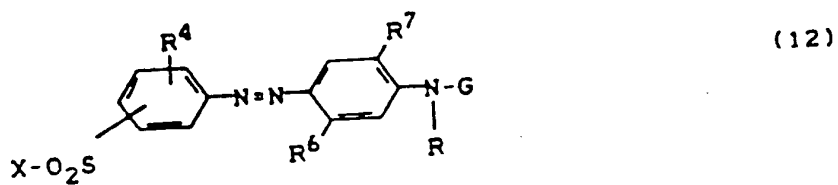
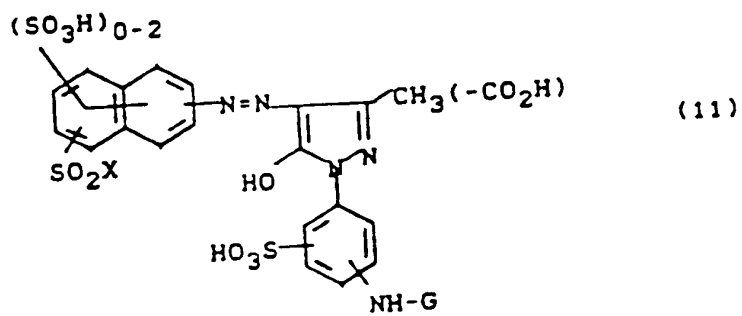
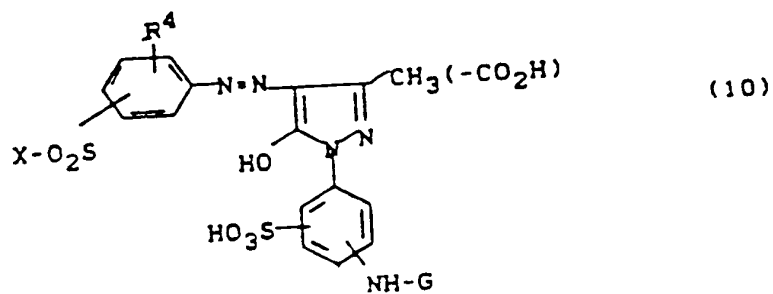
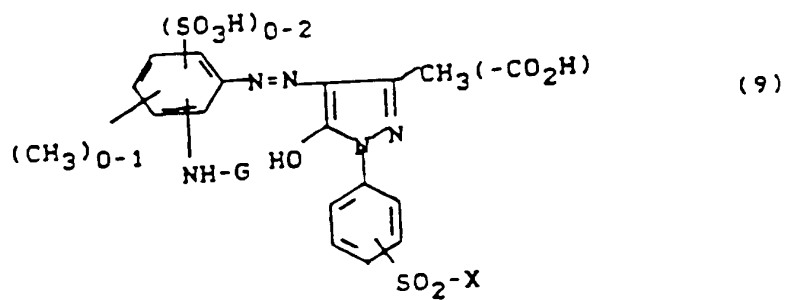


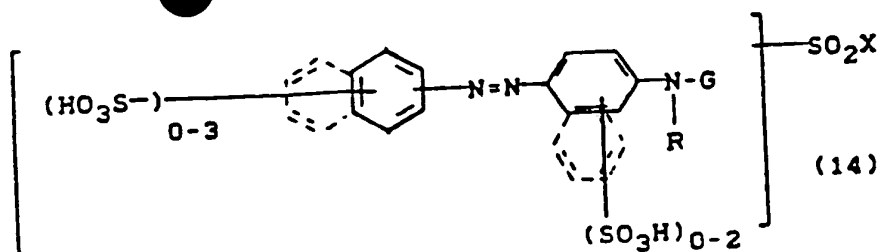
wherein

$R^3$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, in particular CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, or COOH,

$R^4$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, Cl, Br, COOH or SO<sub>3</sub>H and

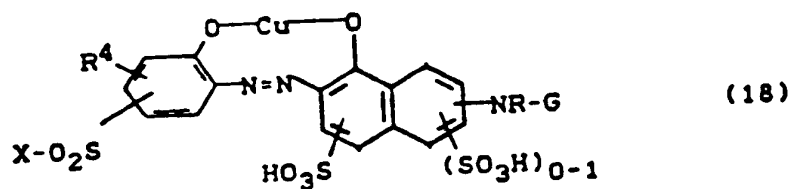
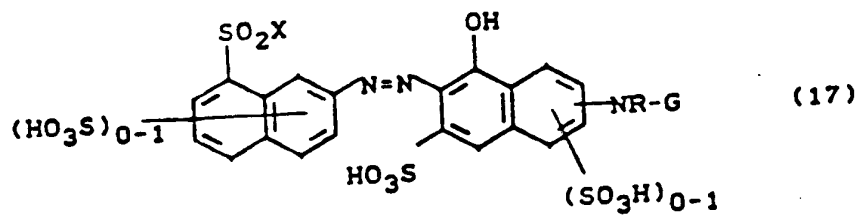
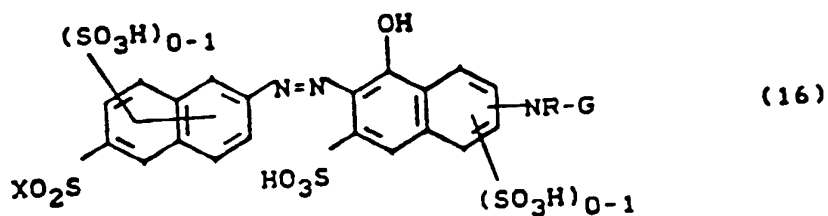
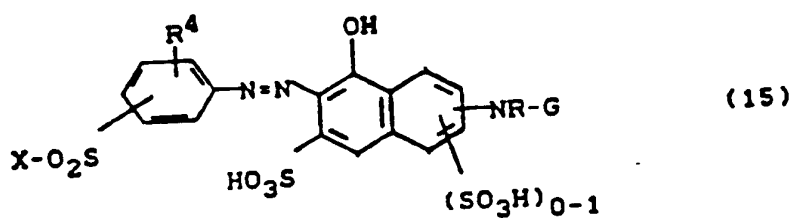
$R^5$  = H, SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl, carboxamide, in particular CONH<sub>2</sub>, and carboxylic acid mono- and di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamide.

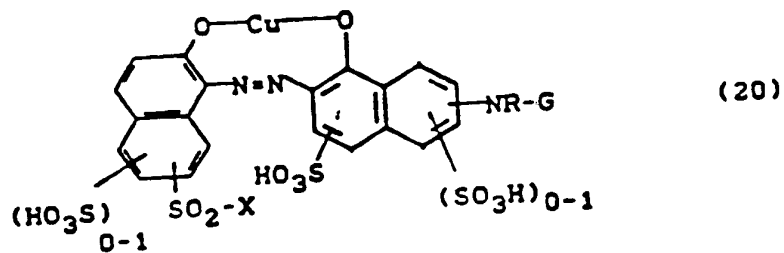
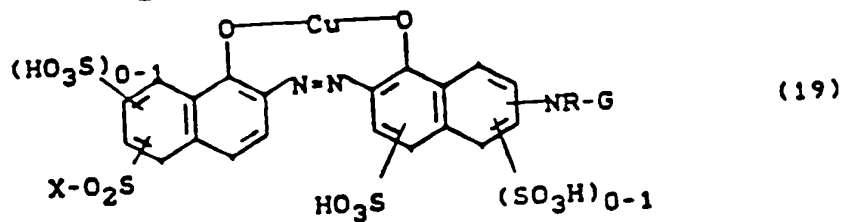




10 wherein  
 $R^6$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, acylamino, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonylamino or arylcarbonylamino, such as optionally substituted phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonylamino, Cl, Br, aminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonylamino or arylsulphonylamino, and  
 $R^7$  = H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, OH or SO<sub>3</sub>H

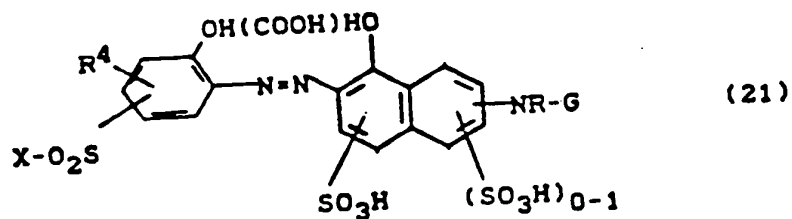
15



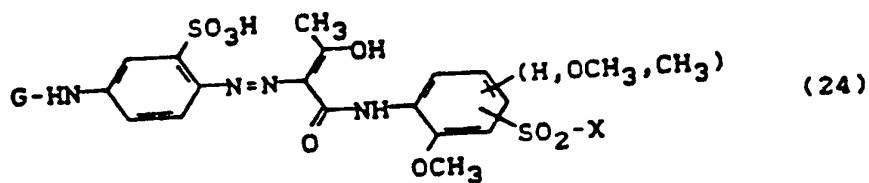
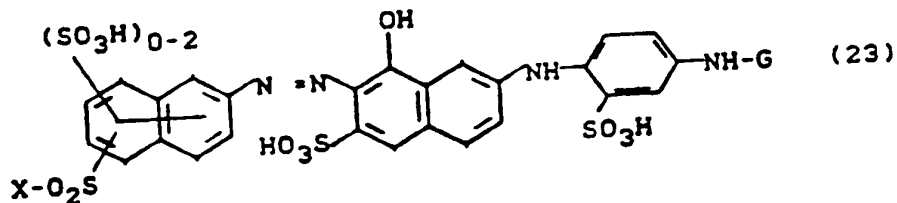
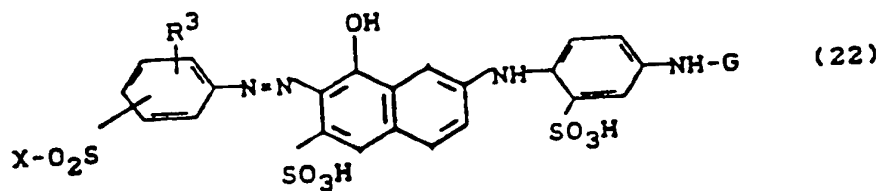


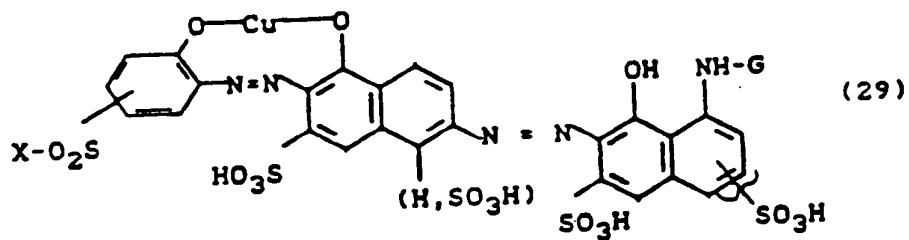
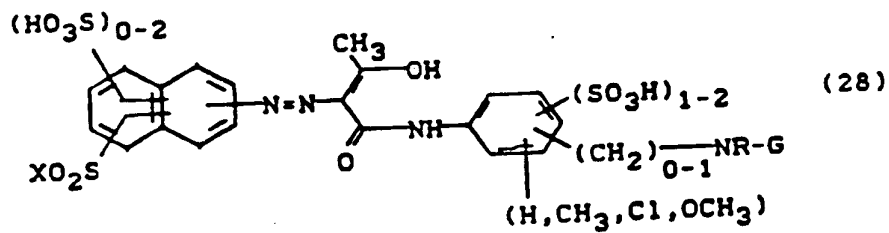
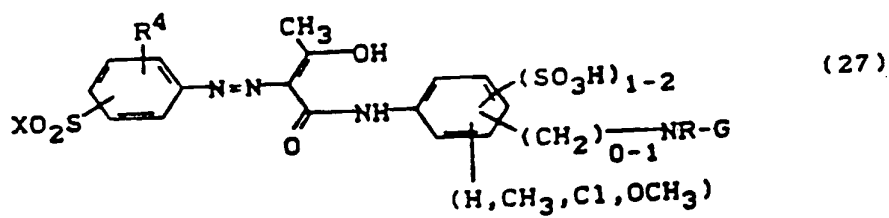
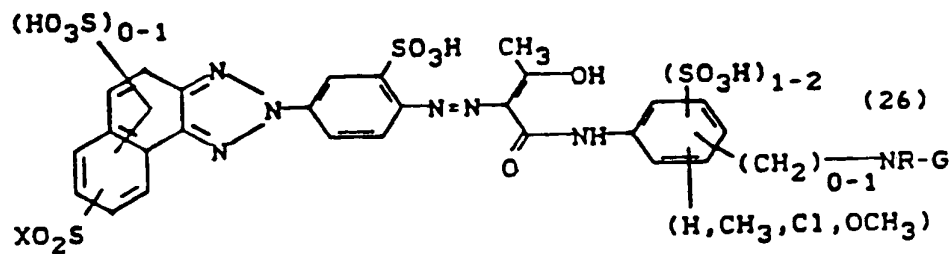
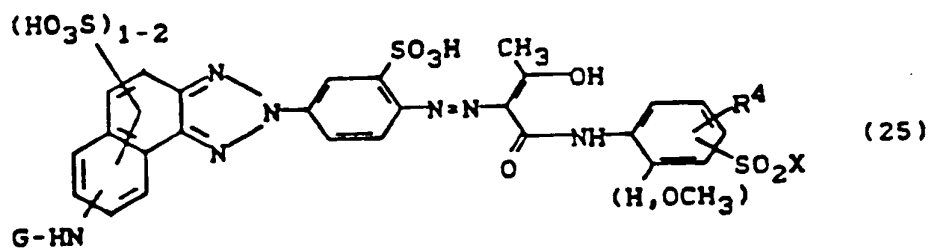
15

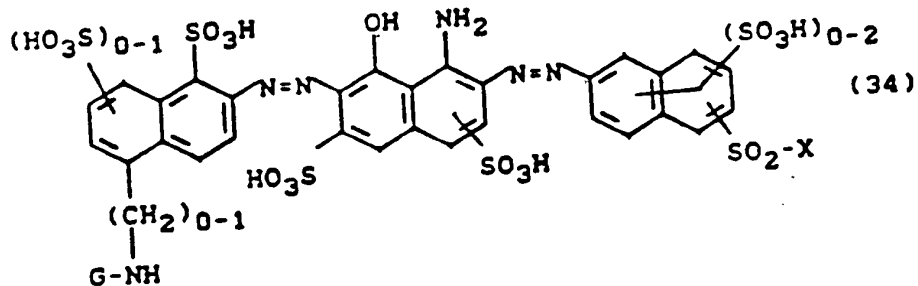
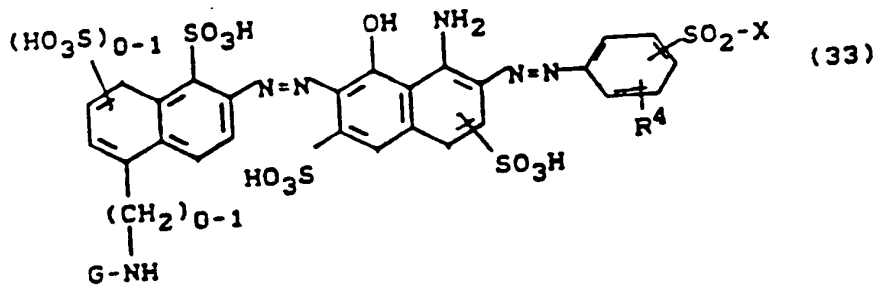
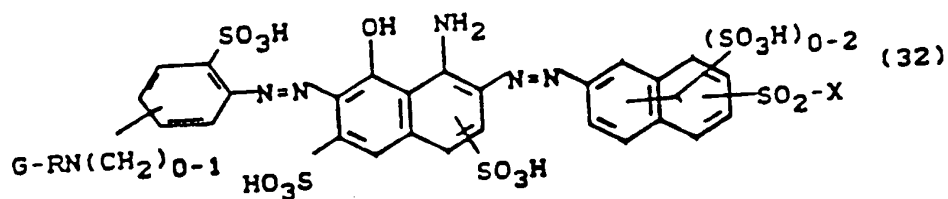
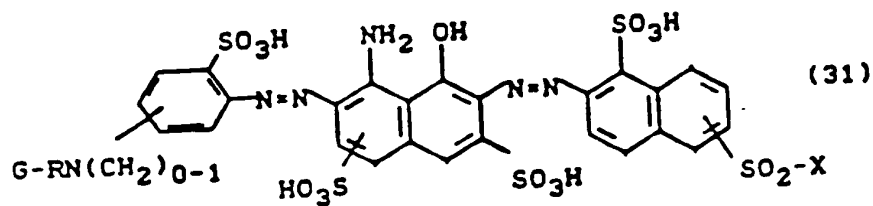
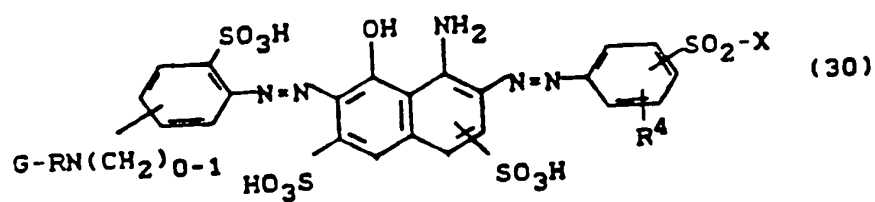
20 1:2 metal complexes of dyestuffs

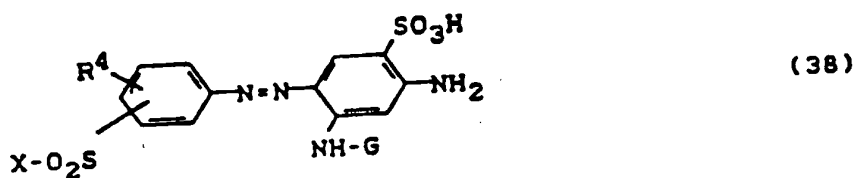
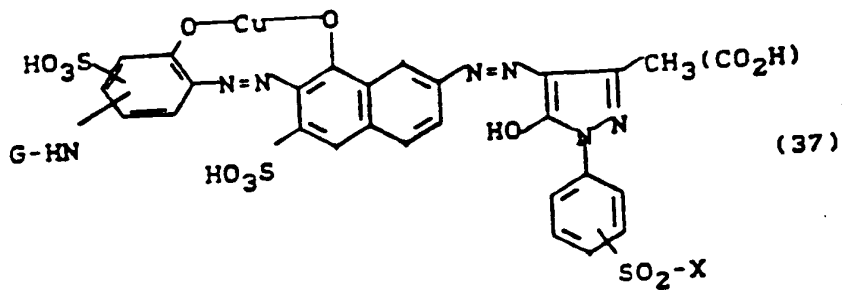
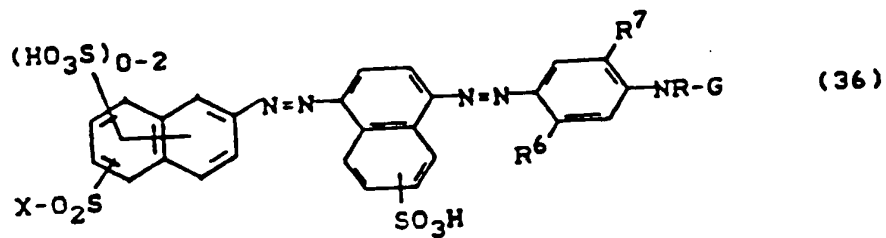
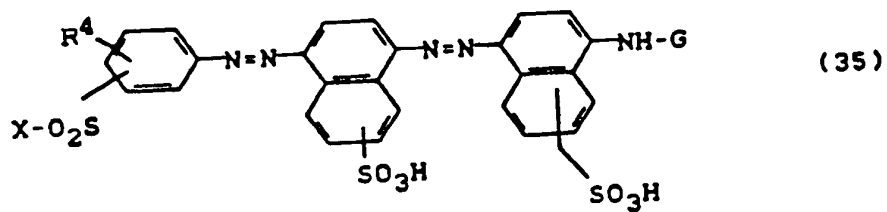


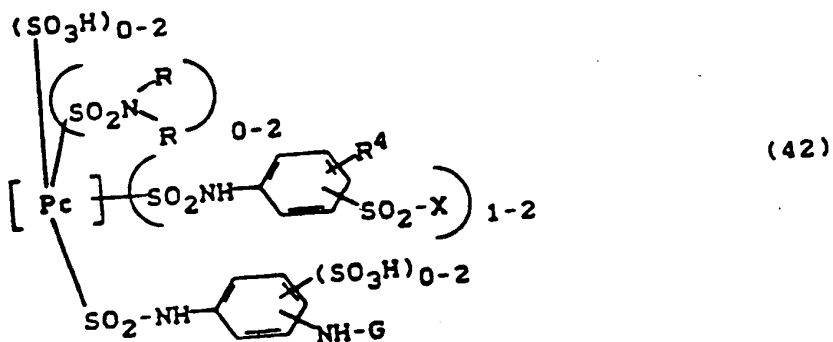
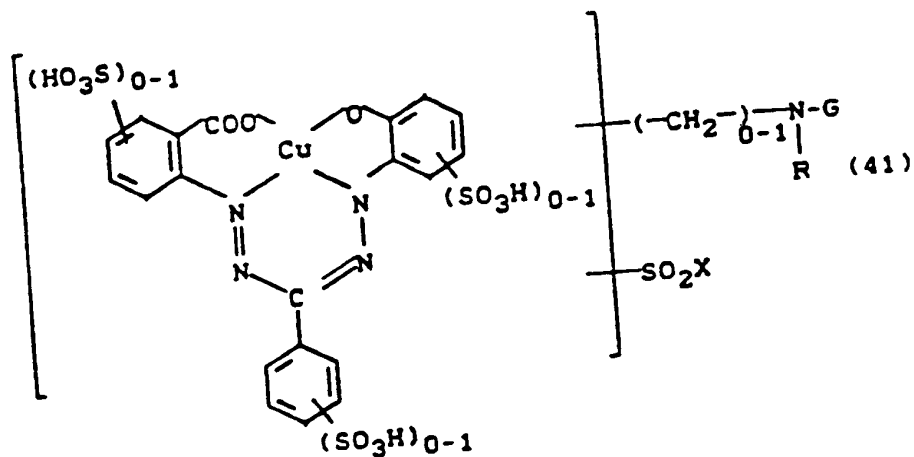
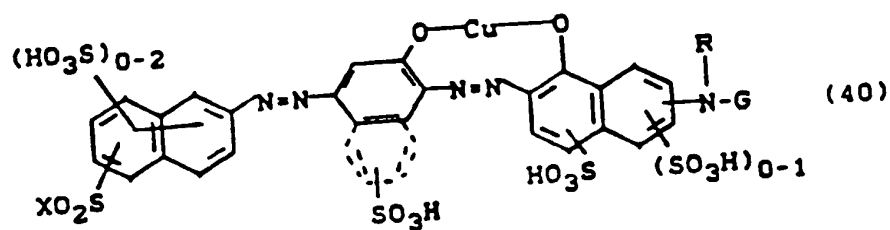
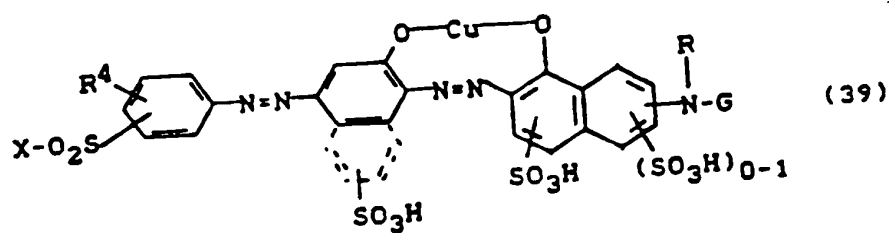
30 in particular the Cr and Co complexes, which contain two dyestuffs (21) or one dyestuff (21) and any other desired dyestuff which forms metal complexes, in particular an azo or azomethine dyestuff,



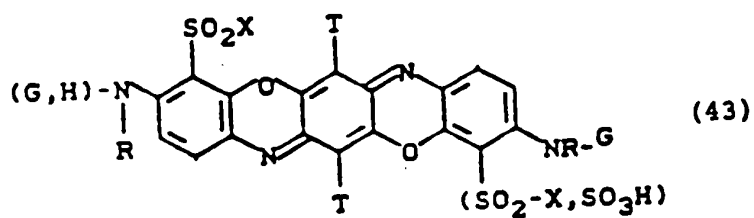






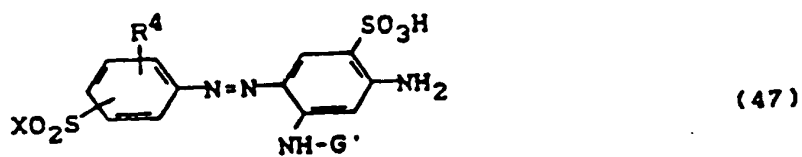
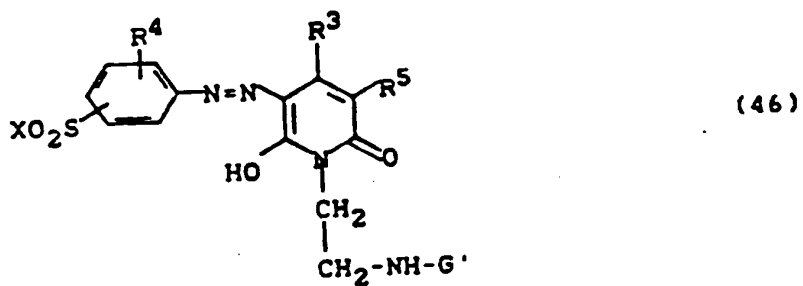
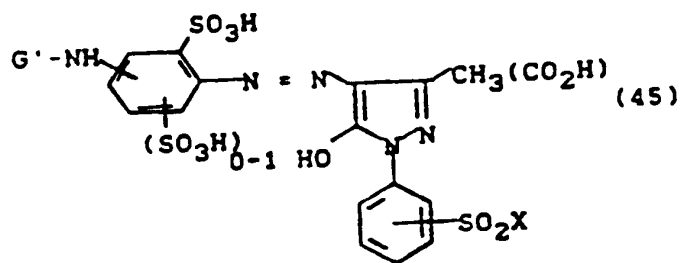
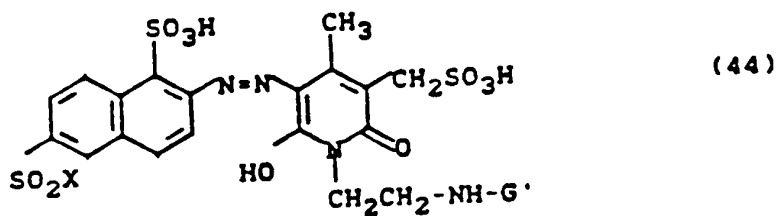


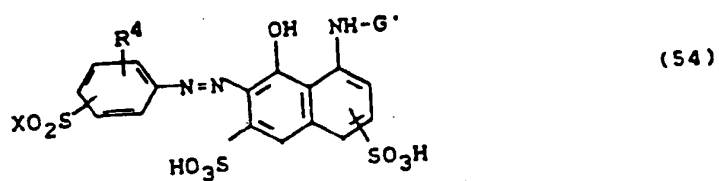
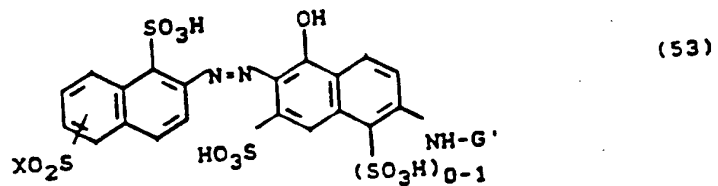
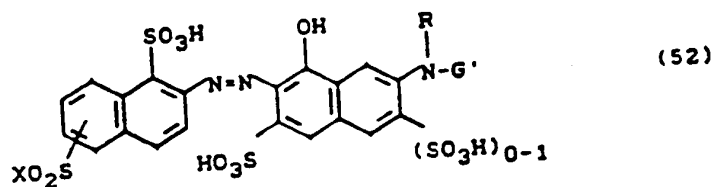
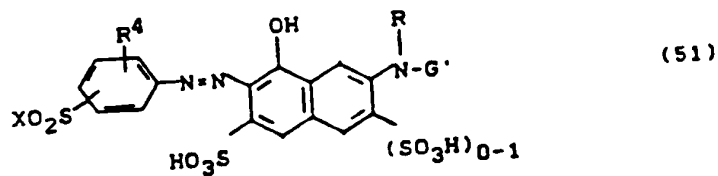
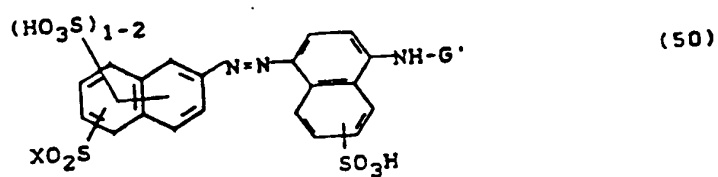
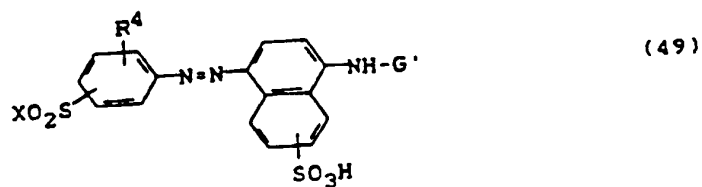
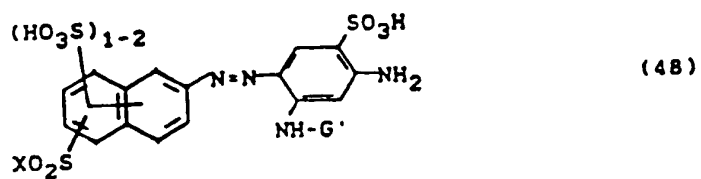
wherein Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc structure is not more than 4;

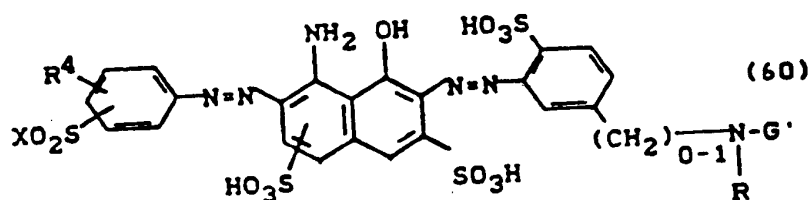
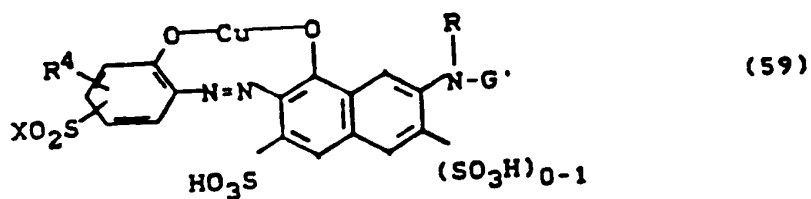
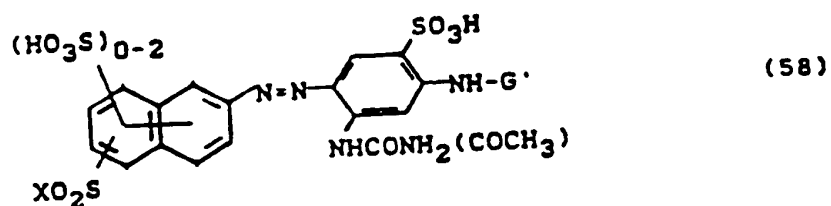
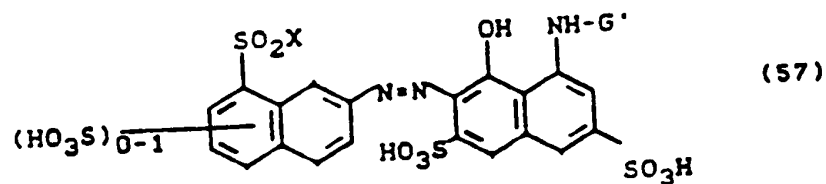
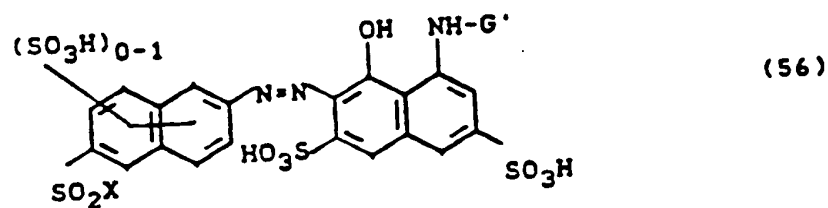
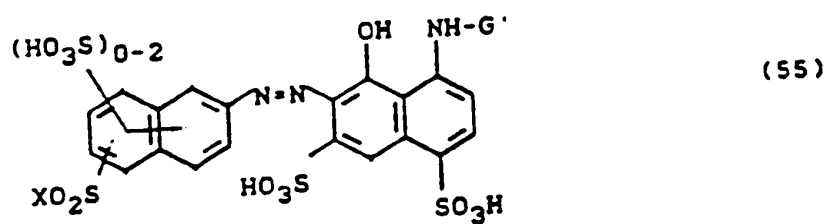


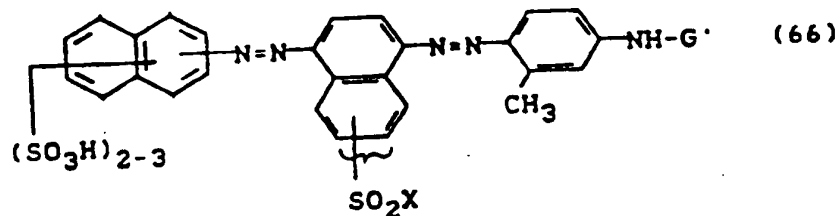
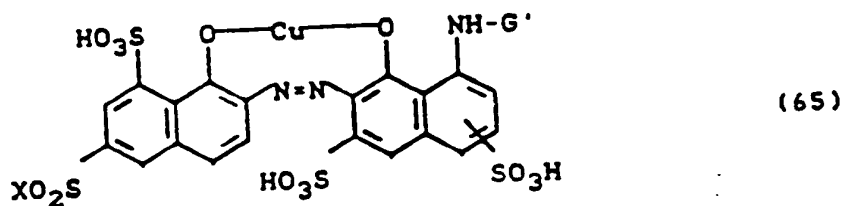
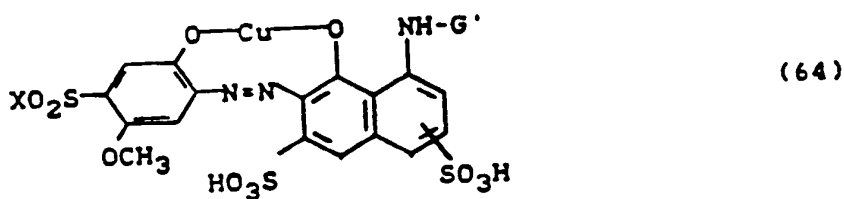
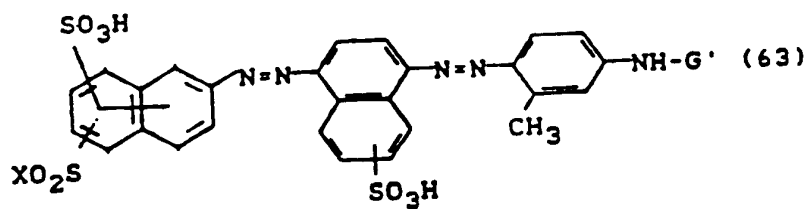
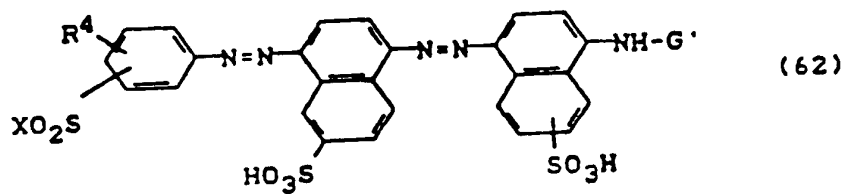
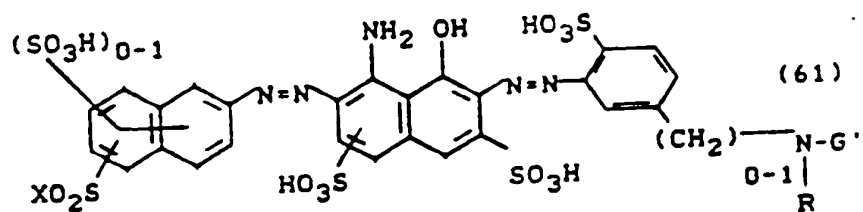
wherein T = Cl, Br or OCH<sub>3</sub> and G, X and R have the meaning given in Claims 1 and 3.

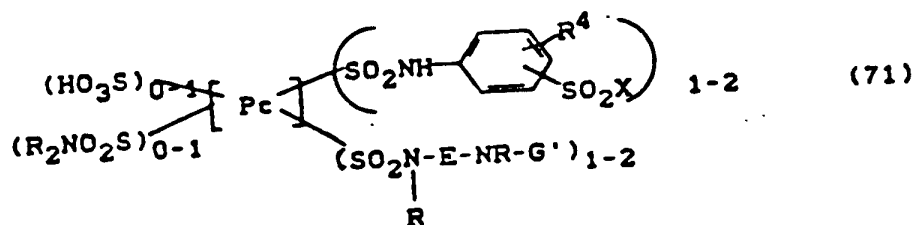
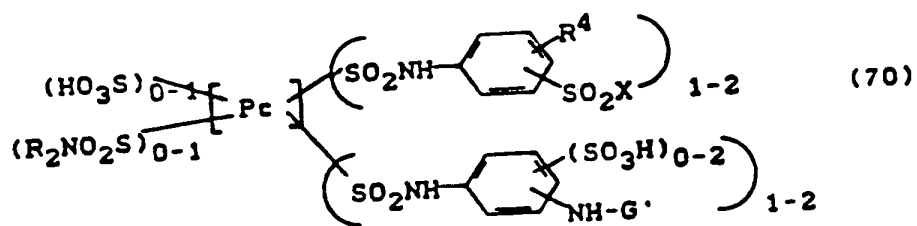
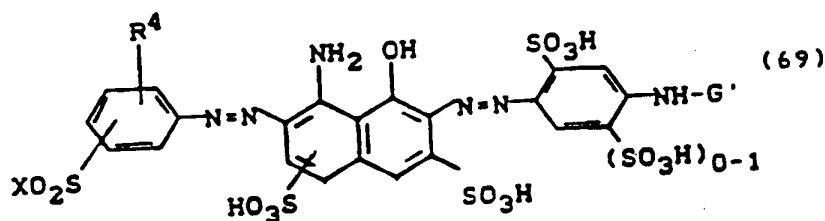
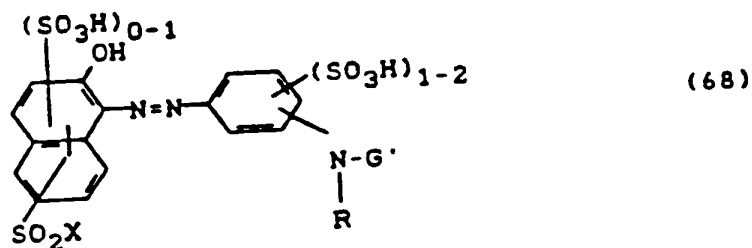
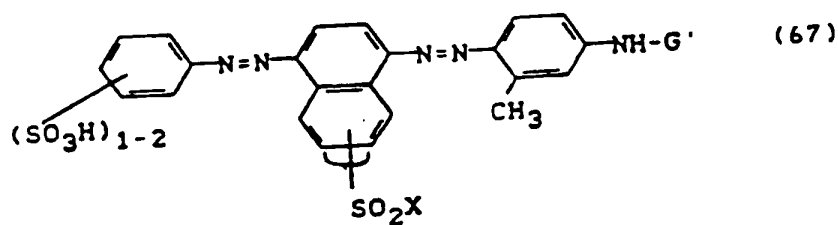
6. Dyestuffs according to Claims 1 to 5, of the formulae







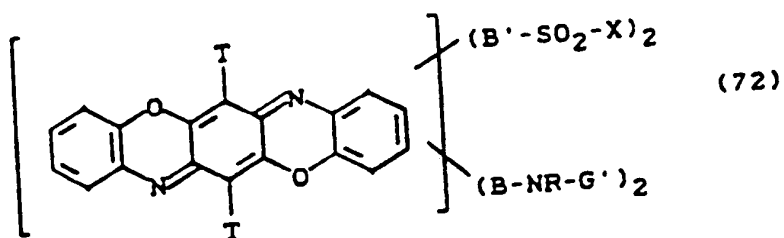




45

wherein Pc represents a Cu or Ni phthalocyanine radical and the total number of substituents on the Pc skeleton is not more than 4; E = an aliphatic bridge member, in particular C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene,

50



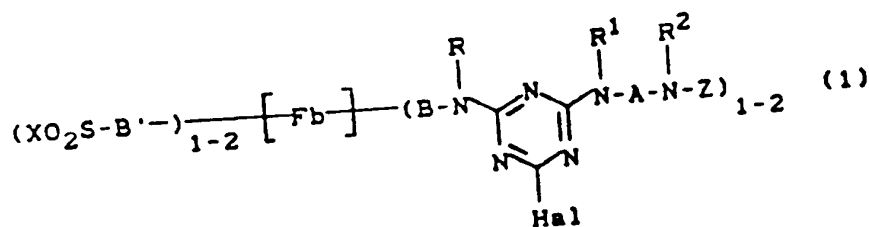
10 wherein T, R, B, B', G', X, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> have the meaning given in Claims 1 to 5.

7. Use of the dyestuffs of Claims 1 to 6 for dyeing and printing naturally occurring and synthetic materials containing OH groups or amide groups.

15 8. Materials containing OH groups or amide groups which have been dyed or printed with the dyestuffs of Claims 1 to 6.

### Revendications

20 1. Colorants de formule :



30 dans laquelle

Fb = radical d'un colorant de la série mono- ou polyazoïque, azoïque à complexe métallique, anthraquinone, phtalocyanine, formazan, azométhine, dioxazine, phénazine, xanthène, thioxanthone, naphthoquinone, stilbène ou triphénylméthane,

B, respectivement B' = liaison directe ou pont sur un atome de carbone cyclique d'un noyau carbocyclique aromatique ou un atome de carbone ou d'azote cyclique d'un noyau hétérocyclique aromatique de Fb,

X = CH=CH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Y, où

Y = radical que l'on peut éliminer en milieu alcalin,

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H ou groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> qui peut éventuellement être substitué,

R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> pouvant aussi représenter une unité alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

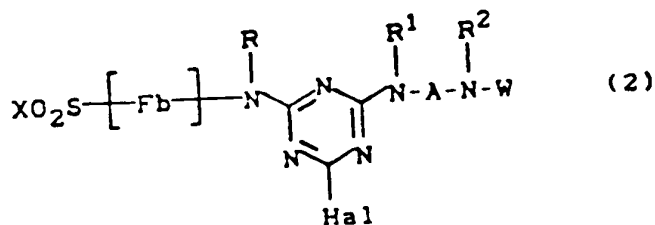
Hal = F, Cl ou Br,

A = liaison directe ou pont aliphatique, cycloaliphatique, respectivement mélangé aromatique-aliphatique, qui peut le cas échéant contenir des hétéroatomes comme N, O, S ou SO<sub>2</sub>, et le radical

-NR<sup>1</sup>-A-NR<sup>2</sup>- pouvant aussi représenter un système hétérocyclique saturé, et

Z = radical réagissant avec des fibres, qui ne contient pas de substituants chromophores.

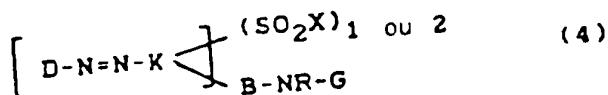
2. Colorants selon la revendication 1, de formule :



dans laquelle

Fb, X, Hal, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et A ont la signification donnée dans la revendication 1 et W représente un radical pyrimidinyle, dichlorotriazinyle, monochlorotriazinyle, respectivement monofluorotriazinyle, réagissant avec les fibres.

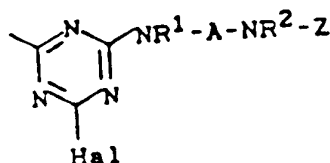
3. Colorants selon la revendication 1, de formule (4) ainsi que leurs complexes métalliques :



dans laquelle

D = radical d'un composant diazoïque de la série du benzène ou du naphthalène,

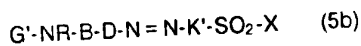
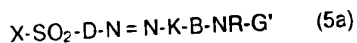
G =



K = radical d'un composant de couplage de la série du benzène, du naphthalène, de l'acétoacétarylide ou de la série hétérocyclique ; et étant de préférence, dans la série hétérocyclique, un radical pyrazolone ou pyridone et

Z, X, B, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et Hal ont la signification donnée dans la revendication 1.

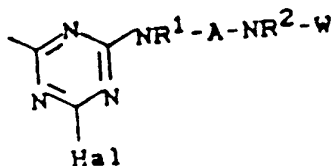
4. Colorants selon la revendication 1 ou 3, de formules (5a) et (5b) :



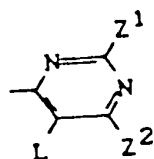
où

X = -CH=CH<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H,

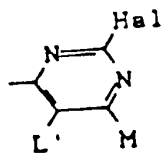
G' =



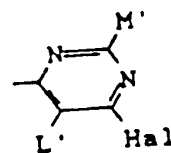
W =



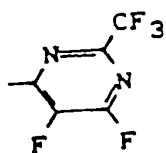
(3a)



(3b)

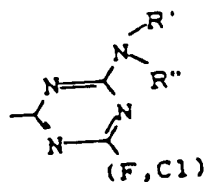


(3c)



(3d)

ou



(3e)

où

Hal = F, Cl, Br,

L = H, Cl, Br, CN ou un groupement alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

L' = H, Cl ou Br,

Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> = indépendamment l'un de l'autre, H, Cl, Br, F ou un radical alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; Z<sup>2</sup> ne représentant pas en même temps H ou un radical alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;M = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CHBrF ou CBr<sub>2</sub>F,M' = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHClF, CCl<sub>2</sub>F, CClF<sub>2</sub> ou CF<sub>3</sub>,R' = H ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, respectivement un groupement cycloaliphatique éventuellement substitués et

R'' = R' ou un radical phényle, benzyle, naphthyle ou hétéroaryle éventuellement substitué ou un groupement amino éventuellement substitué,

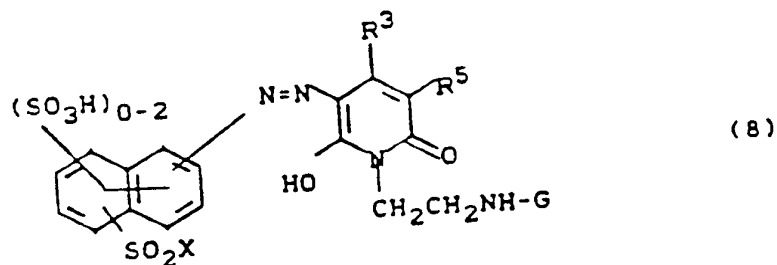
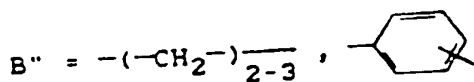
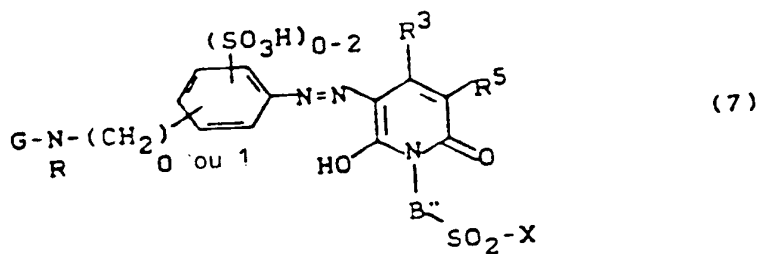
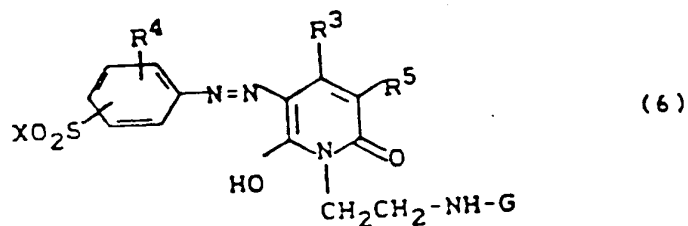
R' et R'' avec l'atome N peuvent constituer un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons,

K' = radical d'un composant de couplage de la série de la pyrazolone, pyridone ou acétoacétaryli-

de, et

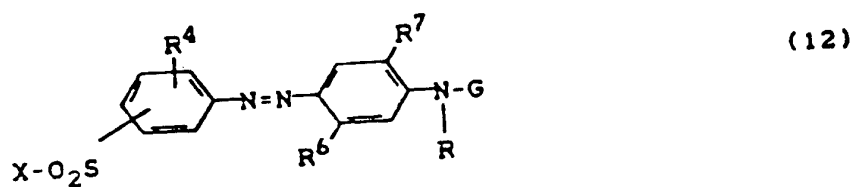
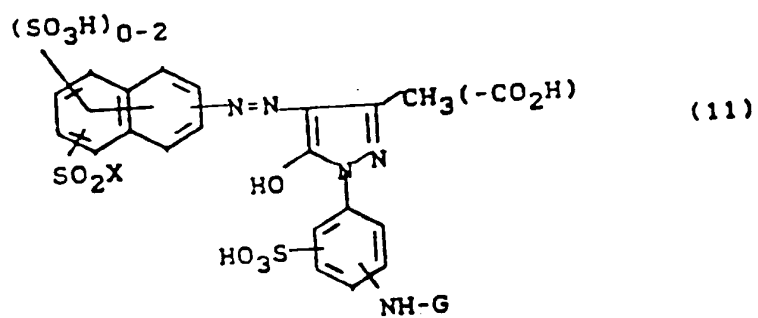
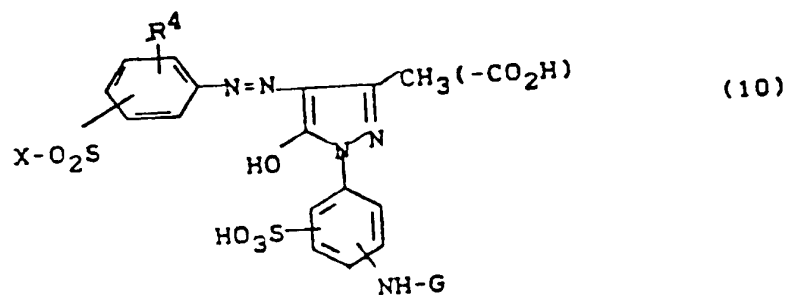
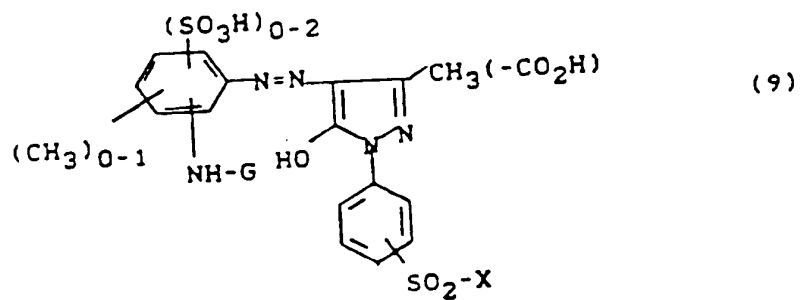
D, K, R et B ont la signification donnée dans les revendications 1 et 3.

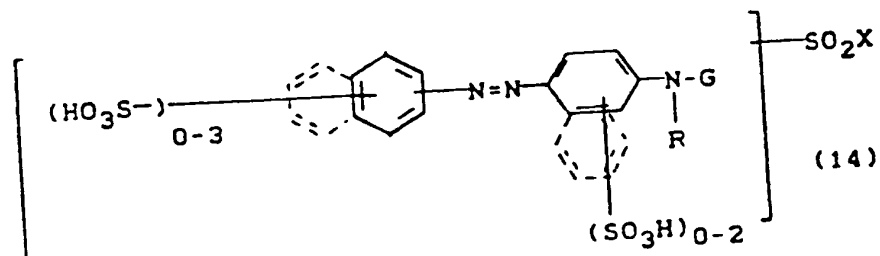
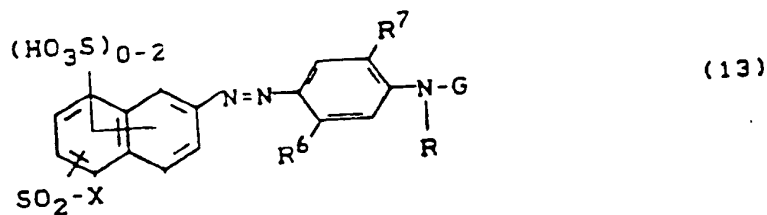
5. Colorants selon la revendication 1, de formules :



40 dans lesquelles

$R^3$  = H, groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier CH<sub>3</sub>, et CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, COOH,  
 $R^4$  = H, groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Cl, Br, COOH, SO<sub>3</sub>H,  
 $R^5$  = H, SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, Cl, groupement alkylsulfonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, groupement carbonamide, en particulier CONH<sub>2</sub> ainsi que mono- et di-(alkylamide en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) d'acide carboxylique.

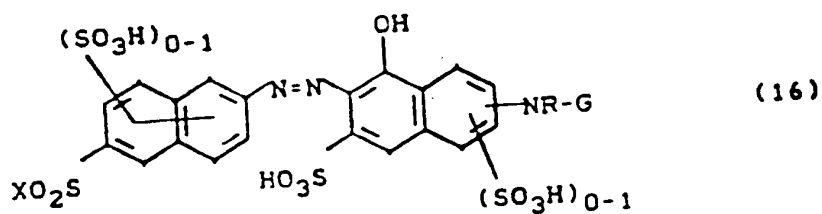
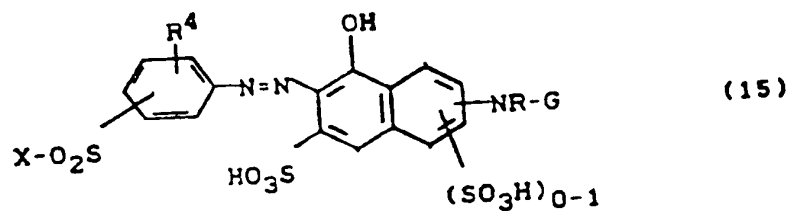


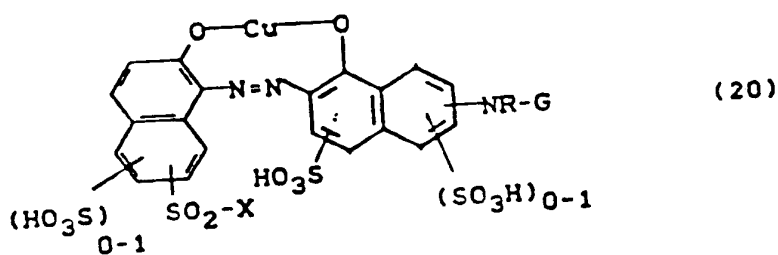
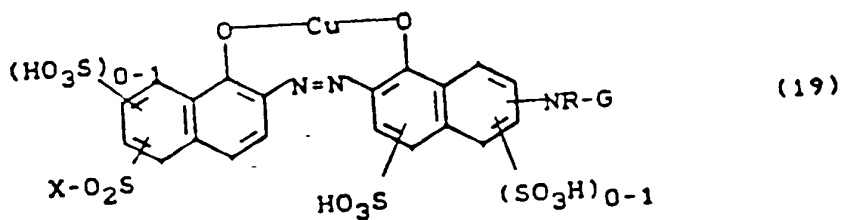
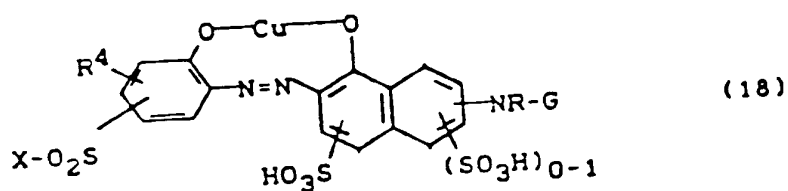
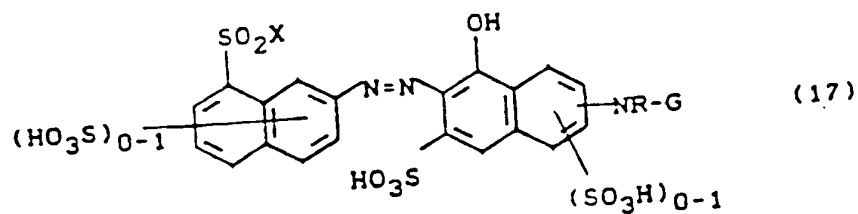


dans lesquelles

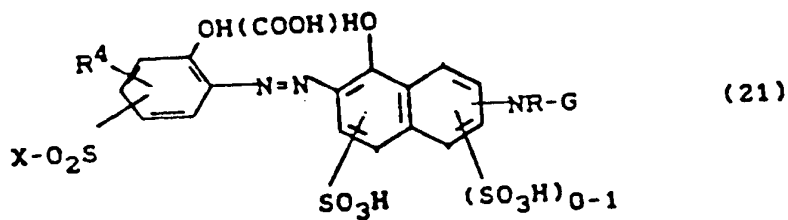
$R^6$  = H, groupement alkyle en  $C_1-C_4$ , groupement alcoxy en  $C_1-C_4$ , groupement acylamino, en particulier groupement (alkyl en  $C_1-C_4$ )carbonylamino ou arylcarbonylamino, comme groupement phénylcarbonylamino éventuellement substitué, groupement (alkyl en  $C_1-C_4$ )sulfonylamino, Cl, Br, groupement aminocarbonylamino, groupement (alkyl en  $C_1-C_4$ )sulfonylamino, groupement arylsulfonylamino,

$R^7$  = H, groupement alkyle en  $C_1-C_4$ , groupement alcoxy en  $C_1-C_4$ , OH,  $SO_3H$

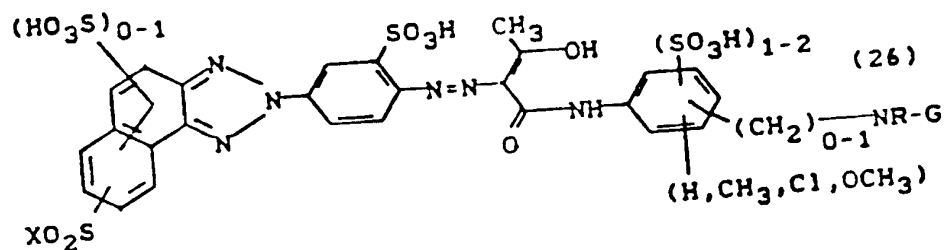
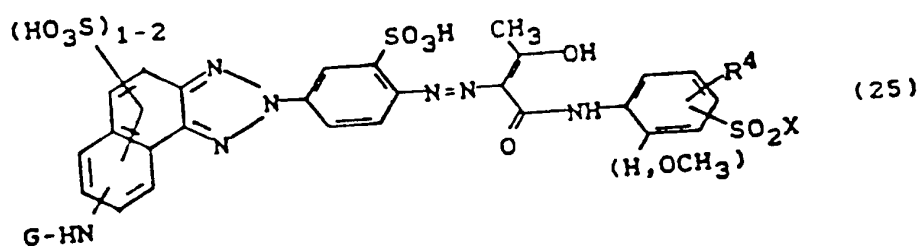
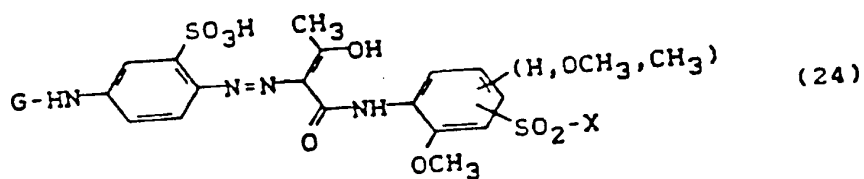
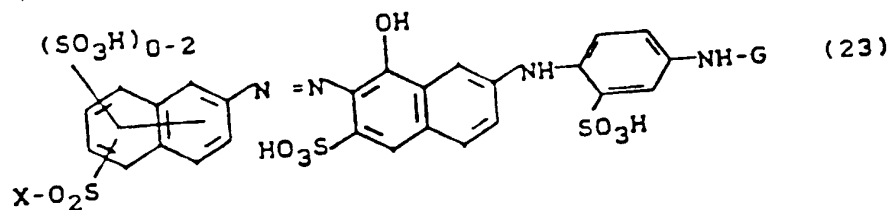
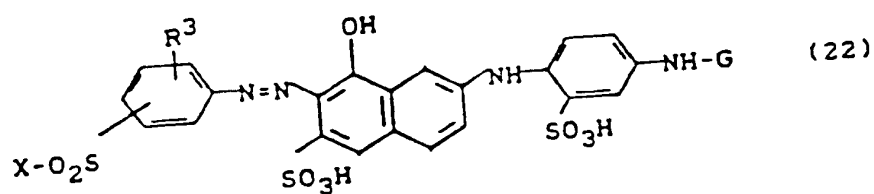


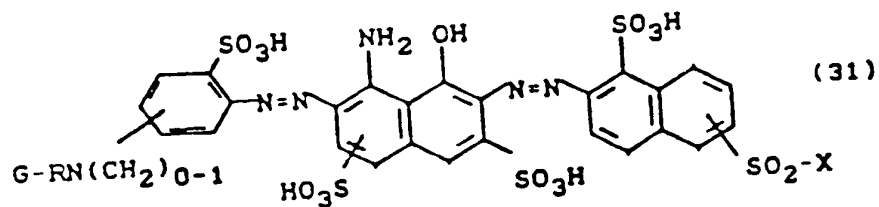
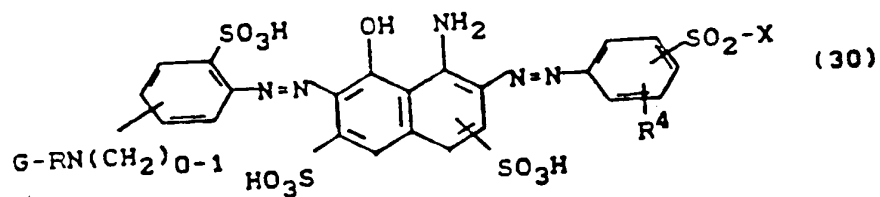
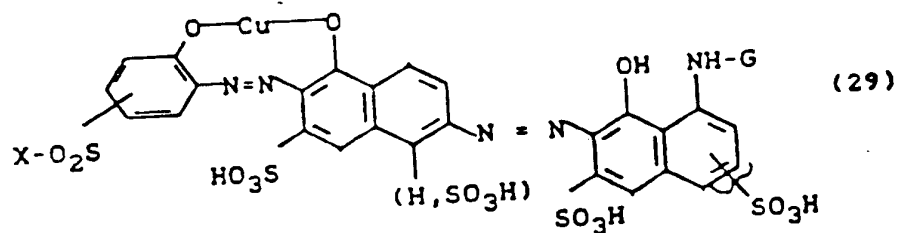
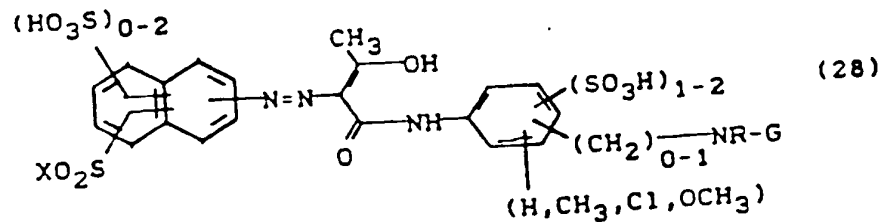
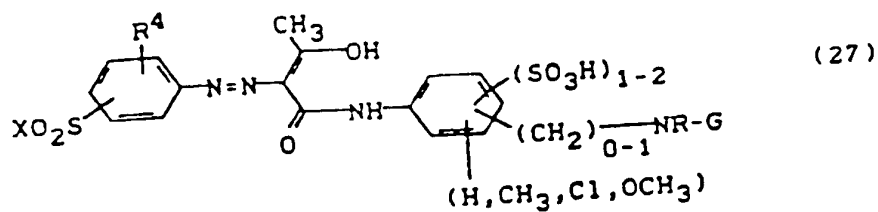


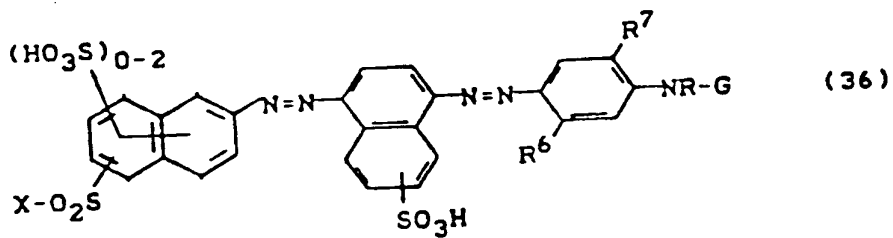
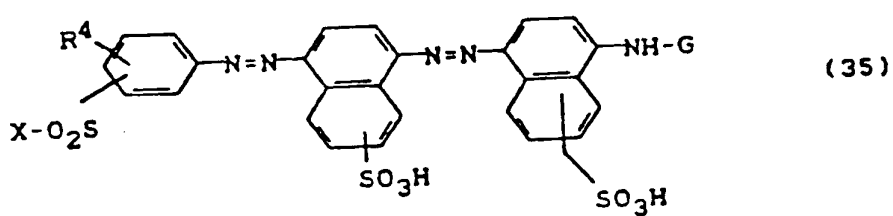
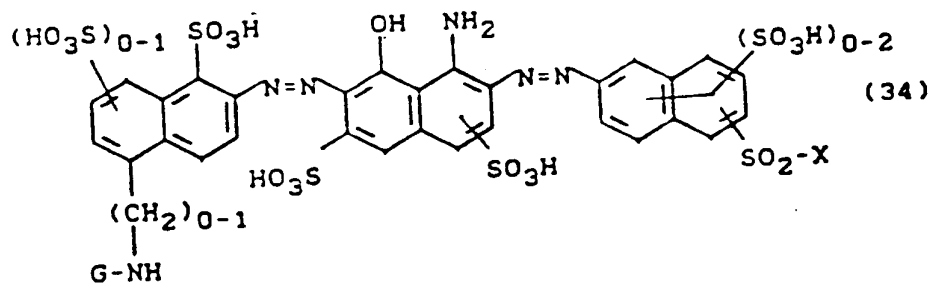
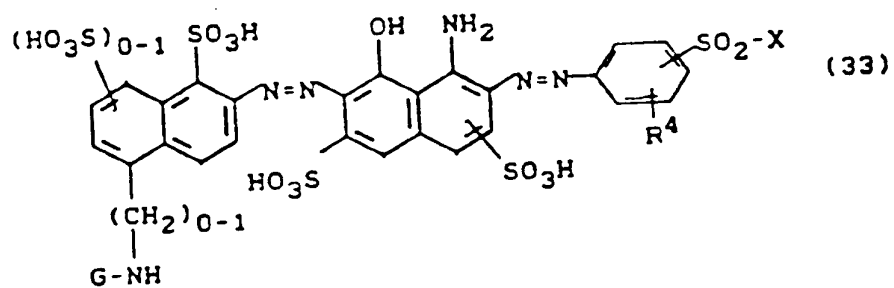
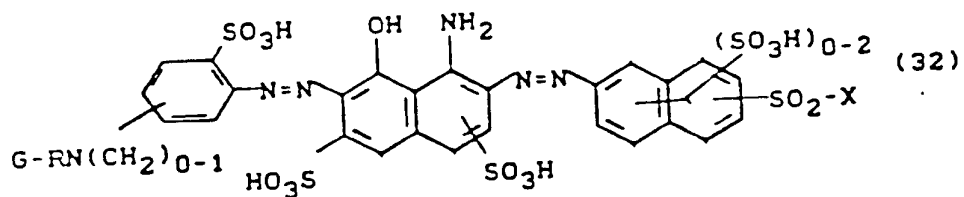
Complexes métalliques 1:2 de colorants :

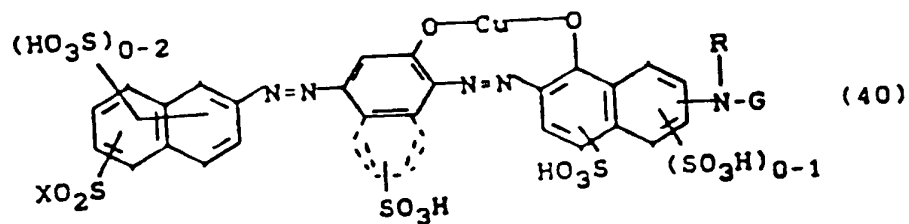
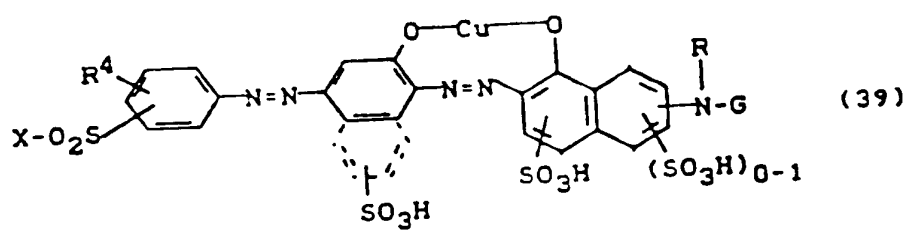
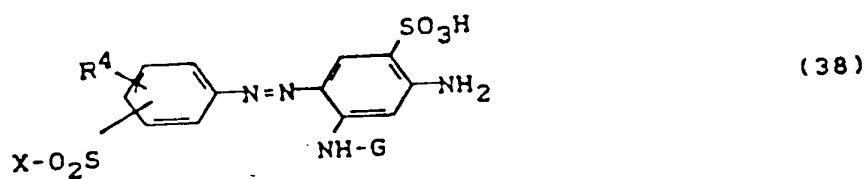
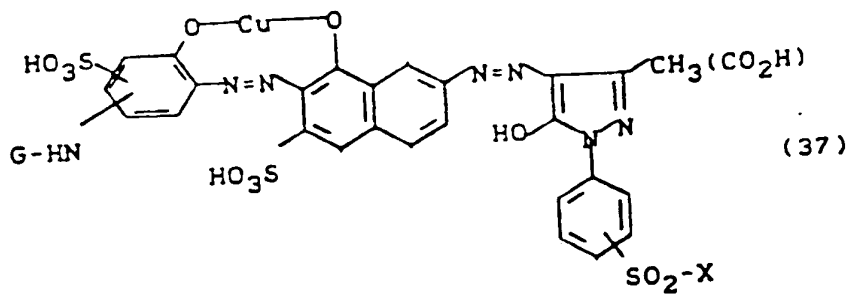


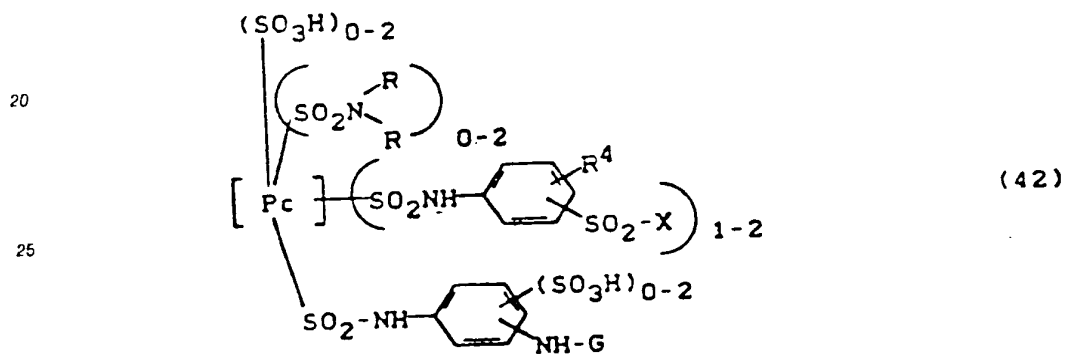
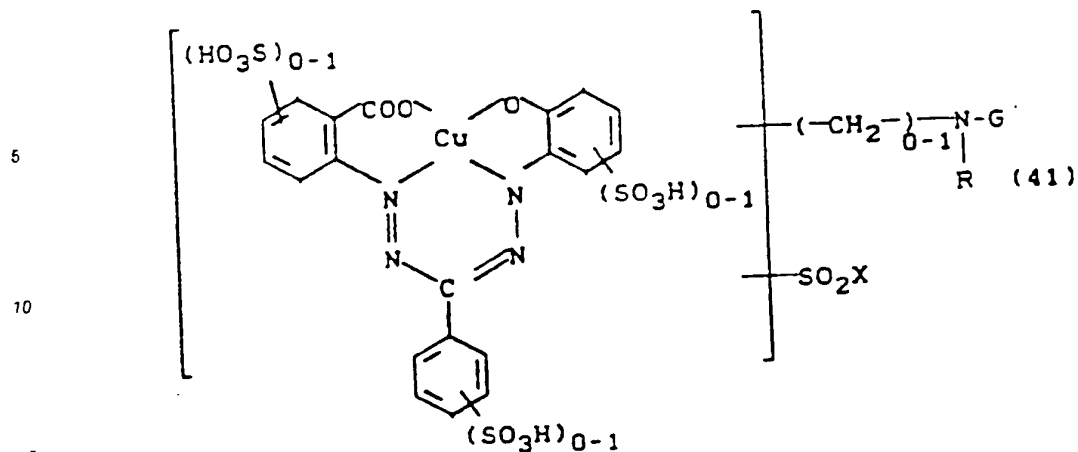
50 en particulier, les complexes du Cr et Co qui contiennent deux colorants (21) ou un colorant (21) et un autre colorant quelconque formant des complexes métalliques en particulier un colorant azométhine ou azoïque.



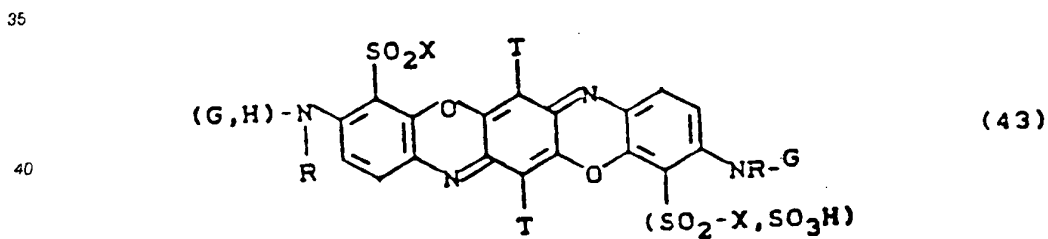






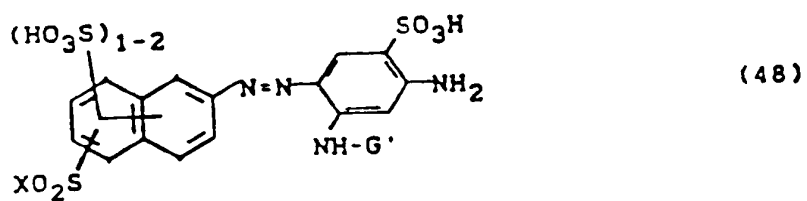
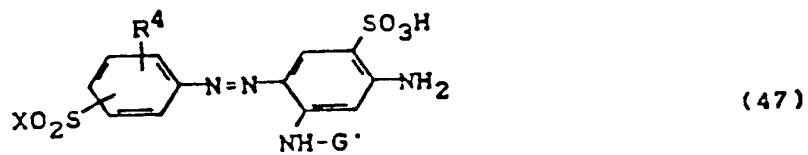
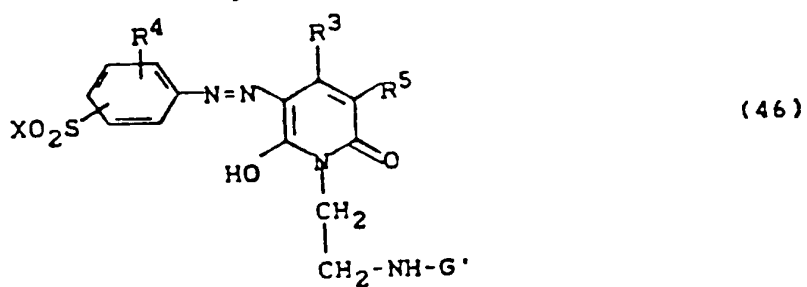
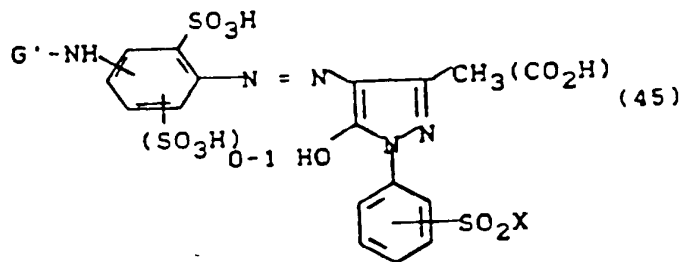
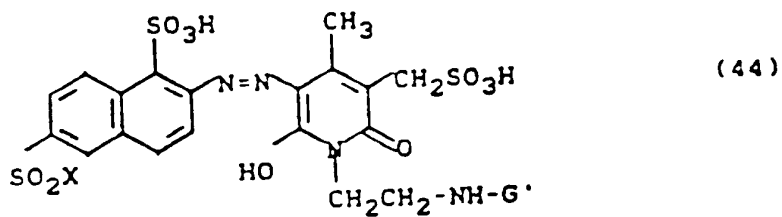


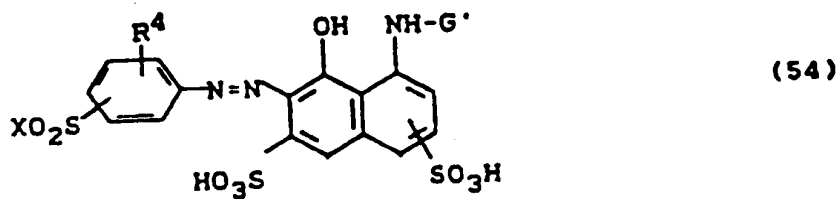
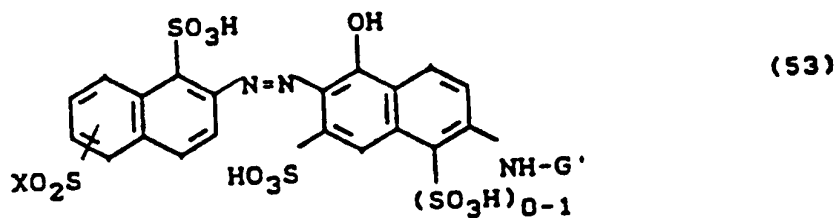
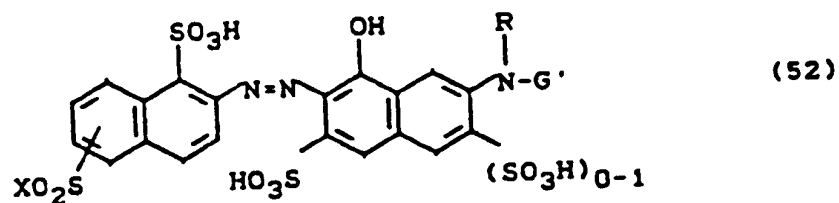
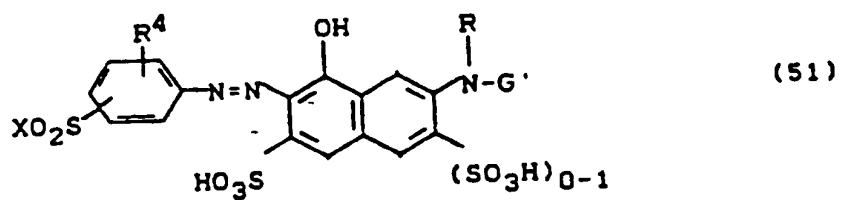
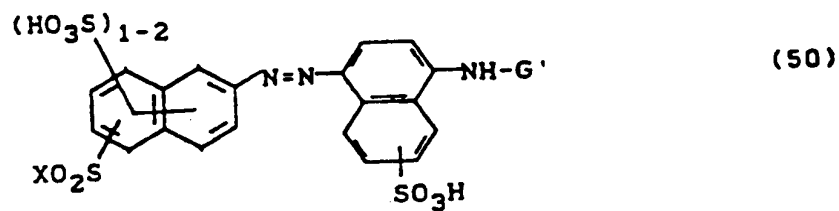
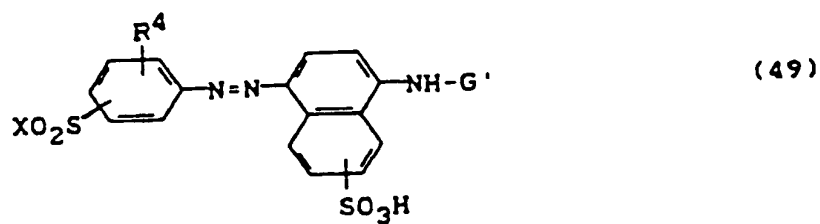
dans lesquelles  
 Pc représente un radical Cu- ou Ni-phthalocyanine et le nombre total de substituants sur le squelette  
 Pc s'élève au plus à 4 ;

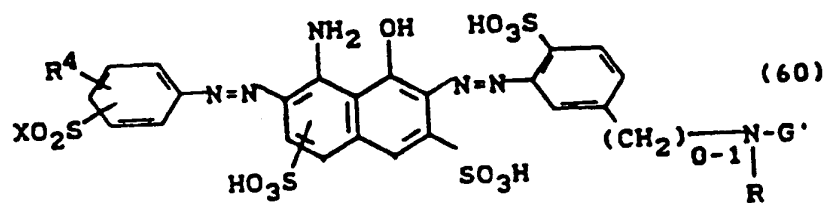
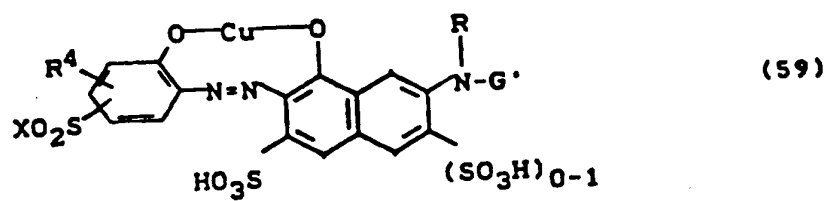
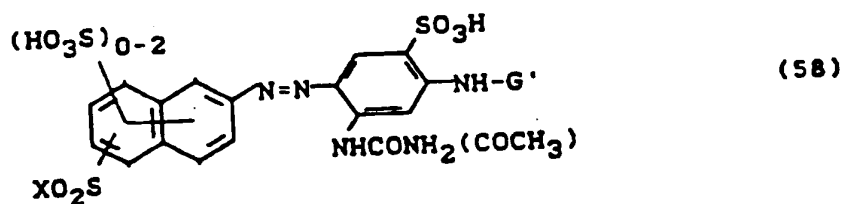
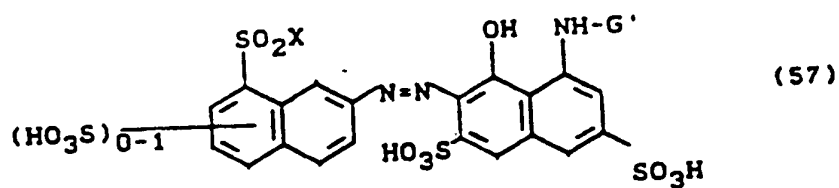
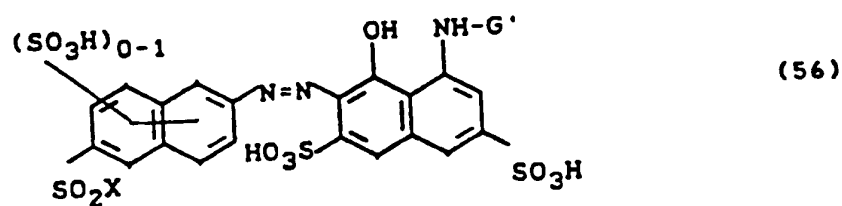
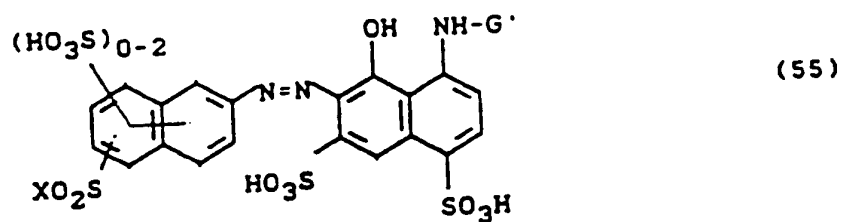


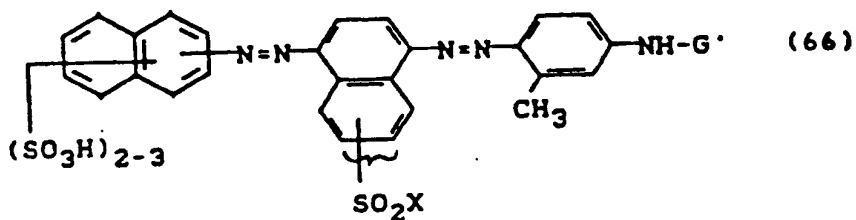
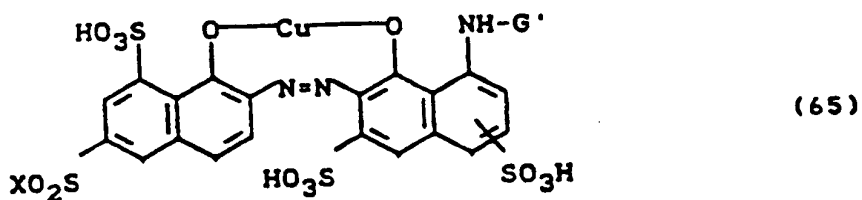
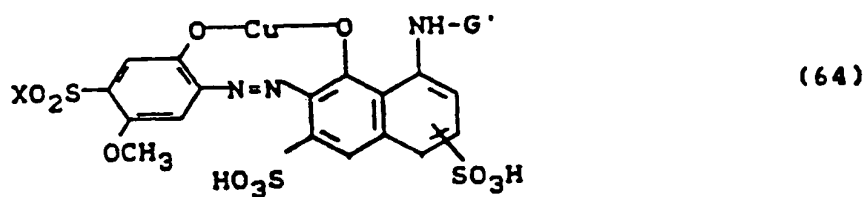
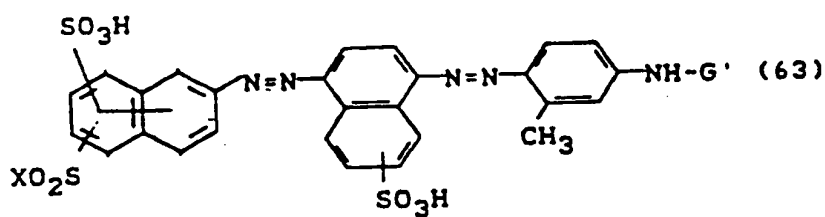
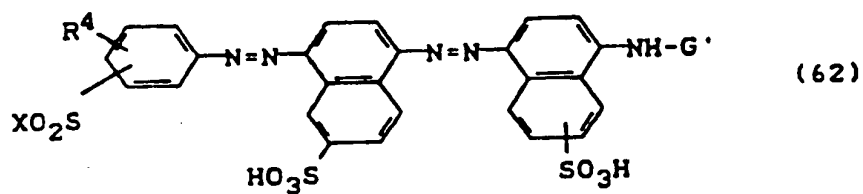
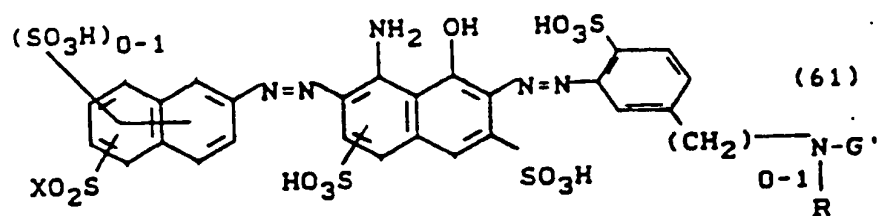
dans laquelle  
 T = Cl, Br, OCH<sub>3</sub> et  
 G, X, R ont les significations données dans les revendications 1 et 3.

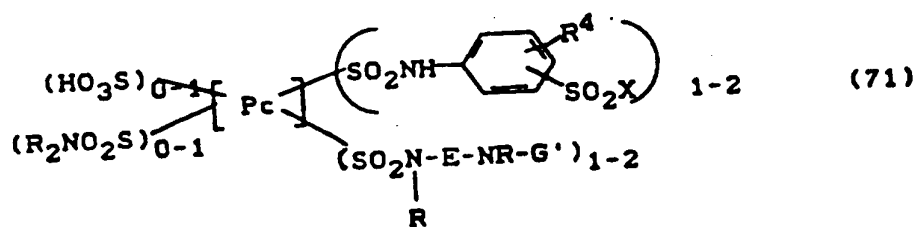
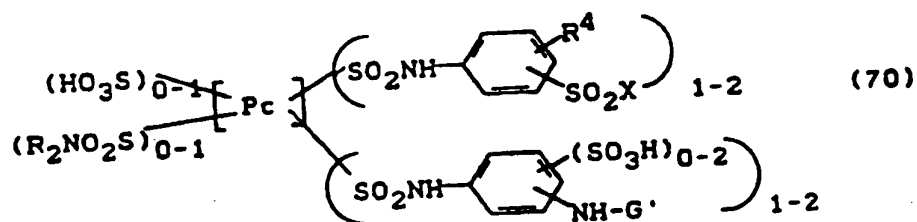
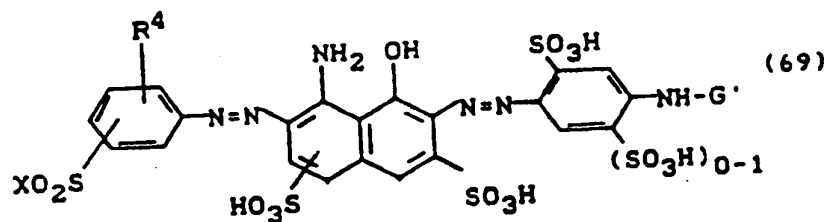
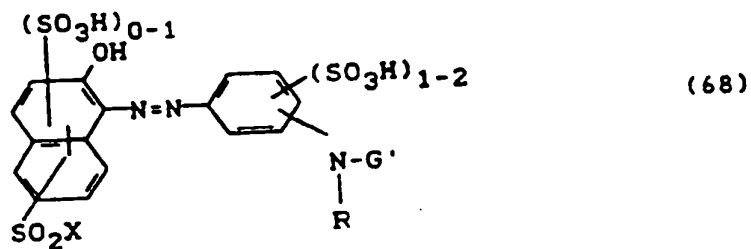
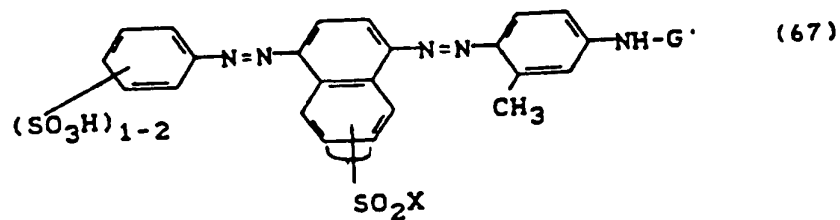
6. Colorants selon les revendications 1 à 5, de formules :









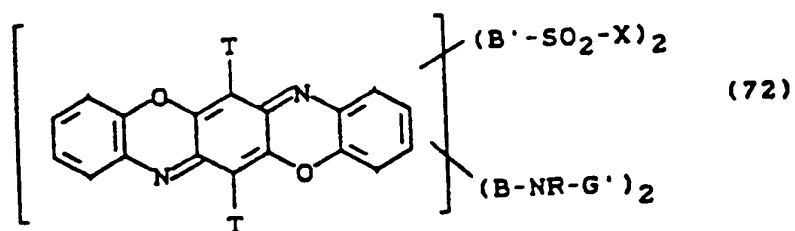


dans lesquelles

Pc représente un radical Cu- ou Ni-phthalocyanine et le nombre total de substituants sur le squelette

Pc s'élève au plus à 4;

E = pont aliphatique, en particulier alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,



10 dans laquelle

T, R, B, B', G', X, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> ont les significations données dans les revendications 1 à 5.

- 15 7. Utilisation des colorants selon les revendications 1 à 6 pour colorer et imprimer des matériaux contenant des groupements OH ou amide naturels et synthétiques.
8. Matériaux contenant des groupements amide ou OH colorés ou imprimés avec les colorants des revendications 1 à 6.